

Leistungsfähigere und stabilere Katalysatoren für HT-PEM
Brennstoffzellen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Öznur Delikaya
2020

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis Januar 2020 am Institut für Chemie an der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr.-Ing Christina Roth angefertigt.

1. Gutachter: Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Roth

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Christian Müller

Disputation am: 08.06.2020

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle verwendeten direkten oder indirekten Quellen sind als Referenzen gekennzeichnet.

Öznur Delikaya

Berlin, den

Danksagung

Die Danksagung ist aus Gründen des Datenschutzes in der Online-Version nicht enthalten.

Zusammenfassung

Die zunehmende Verknappung fossiler Brennstoffe erfordert den Ausbau und die Erforschung erneuerbarer, alternativer Energieträger und deren Nutzung. Eines der größten Probleme bei regenerativ erzeugtem Strom ist die Diskrepanz zwischen zur Verfügung gestellter und verbrauchter Strommenge, sowohl tageszeitlich, als auch saisonal. Daher wurden verschiedene Ideen entwickelt, wie der überschüssige Strom gespeichert und zu Zeiten geringer Stromproduktion wieder bereitgestellt werden kann. Eine der erfolgversprechendsten Ideen ist die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse. Der so erzeugte Wasserstoff kann gespeichert und zu Zeiten von erhöhtem Strombedarf durch Brennstoffzellen wieder in Strom umgewandelt werden. Brennstoffzellen, insbesondere Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen, eignen sich dabei aufgrund ihrer höheren Betriebstemperatur, ihres einfacheren Wassermanagements sowie ihrer verbesserten katalytischen Aktivität. Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaften müssen allerdings noch einige Herausforderungen bis zu ihrer großflächigen stationären und mobilen Anwendung überwunden werden. Dabei leidet ihre Leistung unter der geringen Sauerstofflöslichkeit und -transport, der schlechten Anbindung der protonenleitenden Phosphorsäure sowie der stetigen Vergiftung von katalytisch aktiven Platinzentren. In der vorliegenden Dissertation wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur Lösung der oben genannten Probleme verfolgt. Dazu wurde zum einen ein kommerziell erhältlicher Platin-Katalysator nachträglich durch die Verwendung von organischen Additiven modifiziert und zum anderen mithilfe des koaxialen Elektrospleißverfahrens eine integrierte GDE-GDL erzeugt, die es zukünftig ermöglichen wird, auf die Gasdiffusionslage zu verzichten.

Die verwendeten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer hohen chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität bevorzugte Additive. Die Synthese* dieser Additive wurde unter folgenden Gesichtspunkten verfolgt: (i) Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit, (ii) bessere Anbindung der protonenleitenden Phosphorsäure und (iii) Stabilisierung der Pt-Nanopartikel, wobei verschiedene Bausteine mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt und anschließend elektrochemisch untersucht wurden. Dabei besitzen die organischen Additive ein großes π -Netzwerk und funktionelle Gruppen zur

*Die Synthese erfolgte beim BMBF-Projektpartner Prof. Lentz, Anorganische Chemie, FUB.

Selbstorganisation, die über π - π -Stapelung mit dem Kohlenstoffträger wechselwirken. Die Wechselwirkung mit den Pt-Partikeln erfolgte hier über die angehängten funktionellen Gruppen. Zwar zeigten Deckschicht-Voltammogramme bei verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen, dass die Additive die aktiven Pt-Zentren nur teilweise blockieren, jedoch nicht in der Lage sind das Konkurrieren der überschüssigen Phosphorsäure mit den OH-Adsorbaten um freie aktive Stellen zu verhindern. Rotierende Scheibenelektrode Messungen der additiv-modifizierten Pt-Oberflächen lieferten einen starken Anstieg des gemessenen Grenzstroms im Vergleich zum Pt/C-Referenzsystem. Es wird angenommen, dass dies mit einem erhöhten Sauerstofftransport zu den Reaktionsstellen korreliert. Chronoamperometrische Messungen untermauerten diese Vermutung, da der modifizierte Pt-Katalysator den Strom mit und ohne Zusatz von Phosphorsäure deutlich länger als das Pt/C-Referenzsystem aufrechterhalten konnte. Abschließend wurden die organischen Additive im Brennstoffzellenbetrieb getestet und zeigten eine deutliche Verbesserung in der Strom-Spannungskurve.

Um den verringerten Sauerstofftransport und den damit verbundenen Transportbeschränkungen entgegenzuwirken, wurde ein innovatives Vorhaben verfolgt, bei dem die Gasdiffusionslage in einem vollständig elektrogenesponnenen Konzept in die Gasdiffusionselektrode integriert wird. Zu diesem Zweck wurde das koaxiale Elektrosponnverfahren angewendet, indem zwei nicht mischbare Polymerlösungen gleichzeitig gesponnen werden, um eine Kern-Schale-Struktur zu erzeugen. Durch die Phasentrennung von PAN als Kohlenstoffvorläufer und PVP als Opferkomponente wurden bei einer anschließenden Temperaturbehandlung poröse Kohlenstoffnanofasern erhalten. Das im Kern verwendete PMMA ist für die mechanische Stabilität der resultierenden Fasern verantwortlich, welche in einem Folgeschritt mit Pt-Nanopartikeln dekoriert wurden. Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen in Verbindung mit DRT-Analysen zeigten, dass die kleinen Poren in der Kohlenstoffstruktur entscheidend für die Verbesserung des Sauerstofftransports innerhalb der Elektrode waren. Brennstoffzellentests mit der auf den Platingehalt normierten Leistungsdichte demonstrierten, dass der katalytische Wirkungsgrad den Wirkungsgrad eines Standard-Elektrodendesigns mit Sprühbeschichtung übersteigt. Basierend auf diesen Ergebnissen zeigen die elektrogenesponnenen Vliese, dass unsere GDL-Eliminierungsstrategie ein vielversprechendes und kostengünstiges Konzept für zukünftige Elektroden in HT-PEMFCs darstellt.

Abstract

The increasing scarcity of fossil fuels requires the expansion and research into renewable, alternative energy sources and their use. One of the biggest problems with electricity generated via renewable sources is the discrepancy between the amount of electricity supplied and consumed during the day and seasonal. Therefore, various ideas have been developed on how excess electricity can be stored and made available again at times of low power use. One of the most promising ideas is the generation of hydrogen by electrolysis. The hydrogen generated by fuel cells can be stored and converted back into electricity at times of increased electricity demand. Fuel cells, especially high-temperature polymer electrolyte membranes, are suitable due to their higher operating temperature, simple water management, and their improved catalytic activity. Despite these promising properties, some challenges still exist that need to be overcome before they can be used on a large scale in stationary and mobile applications. Their performance suffers from the low oxygen solubility and transport, the poor connection of the proton-conducting phosphoric acid, and the constant poisoning of catalytically active platinum centers. In the present dissertation, two different approaches were taken to solve the aforementioned problems. The first option, a commercially available platinum catalyst was subsequently modified using organic additives and, secondly, an integrated GDE-GDL was generated using the coaxial electrospinning process, which means that the gas diffusion layer can be dispensed within in the future.

The polycyclic aromatic hydrocarbons used are preferred additives because of their high chemical, thermal, and mechanical stability. The synthesis * of these additives was pursued from the following points of view: (i) increasing the oxygen solubility; (ii) better binding of the proton-conducting phosphoric acid; and (iii) stabilizing the Pt nanoparticles, whereby various building blocks containing different properties were generated and subsequently examined electrochemically. The organic additives have a large π network and functional groups for self-assembly, which interact with the carbon support via π - π stacking. The interaction with the Pt particles occurred via the attached functional groups. Basis voltammograms at various phosphoric acid concentrations showed that the additives only partially block the active Pt centers, but are unable to compete with the excess phosphoric acid and the OH adsorbates to

* The synthesis was carried out by the BMBF project partner Prof. Lentz, Inorganic Chemistry, FUB.

prevent free active sites. Rotating disc electrode measurements of the additive modified Pt surfaces showed a strong increase in the measured limit current compared to the Pt/C reference system. A correlation between the increased oxygen transport and the reaction sites is assumed. The presumption was supported by chronoamperometric measurements, since the modified Pt catalyst was able to sustain the current significantly longer than the Pt/C reference system with and without the addition of phosphoric acid. Finally, the organic additives were tested in fuel cell operation and showed a significant improvement in the current-voltage curve.

In order to counteract the reduced oxygen transport and the associated transport limitations, an innovative project was pursued in which the gas diffusion layer was integrated into the gas diffusion electrode in an entirely electrospun concept. For this purpose, coaxial electrospinning was used by spinning two immiscible polymer solutions simultaneously to create a core-shell structure. The phase separation of PAN as the carbon precursor and PVP as the sacrificial component led to porous carbon fibers with subsequent heat treatment. The PMMA used in the core is responsible for the mechanical stability of the resulting fibers, which were decorated with Pt nanoparticles in a subsequent step. Electrochemical impedance spectroscopy measurements coupled with DRT analysis demonstrated that the small pores in the carbon structure were critical in improving the oxygen transport within the electrode. Fuel cell tests with the power density normalized to the platinum content showed that the catalytic efficiency exceeds the performance of a standard electrode obtained by spray coating. Based on these results, these electrospun mats presented that our GDL elimination strategy is a promising and cost-effective concept for future electrodes with reducing the amount of Pt in HT-PEMFCs.

Veröffentlichte und zu berücksichtigende Artikel in dieser Arbeit

Ö. Delikaya, M. Zeyat, D. Lentz und C. Roth

Organic Additives to Improve Catalyst Performance for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Chemelectrochem* 2019, 6, 3892-3900, DOI:10.1002/celc.201900251.

Ö. Delikaya, N. Bevilacqua, L. Eifert, U. Kunz, R. Zeis und C. Roth

Porous electrospun carbon nanofibers network as an integrated electrode@gas diffusion layer for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (eingereicht am 15.01.2020 in *electrochimica acta*).

Veröffentlichte und nicht zu berücksichtigende Artikel in dieser Arbeit

M. K. Kayarkatte, **Ö. Delikaya** und C. Roth

Freestanding catalyst layers: A novel electrode fabrication technique for PEM fuel cells via electrospinning, *Chemelectrochem* 2017, 4, 404-411, DOI: 10.1002/celc.201600530.

M. K. Kayarkatte, **Ö. Delikaya** und C. Roth

Polyacrylic acid-Nafion composites as stable catalyst support in PEM fuel cell electrodes, *Mater. Today. Commun.*, 2018, 6, 8 -13, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.02.003.

G. A. El-Nagar, **Ö. Delikaya**, I. Lauermann and Christina Roth

Platinum Nanostructure Tailoring for Fuel Cell Applications Using Levitated Water Droplets as Green Chemical Reactors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, DOI: 10.1021/acsami.9b05156.

Posterbeiträge

PEM Fuel Cell electrodes via electrospinning

M. Krishna K N, Ö. Delikaya, K. Bachtin, C. Roth, GRC Fuel Cells 2014, 03.-08.08.2014, Smithfield (RI), USA

PEM Fuel Cell electrodes prepared by photocatalytically deposited Pt on TiO₂ and successive electrospinning

M. Krishna K N., Ö. Delikaya, C. Roth, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, 26.-31.07.2015, Glasgow, Schottland

RDE measurement standardization by round-robin tests using the oxygen reduction reaction (ORR) as an example

Ö. Delikaya, J. Melke, H. Schmies, B. Kintzel, C. Roth, A. Fischer, P. Strasser, C. Cremers, CARISMA 2017, 09.-12.04.2017, Newcastle, Großbritannien

Pt nanoparticles on porous hollow electrospun carbon nanofibers as electrocatalysts for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications

Ö. Delikaya, M. Zeyat, K. Schutjajew, M. Gebhard, D. Lentz, C. Roth, Electrospinning for Energy 2018, 13.-15.06.2018, Montpellier, Frankreich

Electrospun silver based gas diffusion electrodes for oxygen reduction reaction in highly alkaline conditions

M. Gebhard, M. Paulisch, Ö. Delikaya, C. Roth, Electrospinning for Energy 2018, 13.-15.06.2018, Montpellier, Frankreich

Pt nanoparticles on porous hollow electrospun carbon nanofibers as electrocatalysts for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications (Part 2)

Ö. Delikaya, C. Roth, International Society of Electrochemistry 2019, 4.-9.08.2019, Durban, Südafrika

Posterpreis

Öznur Delikaya, 1. Platz Posterpreis Elen 2018

Electrospinning for Energy 2018, 13.-15.06.2018, Montpellier, Frankreich

Pt nanoparticles on porous hollow electrospun carbon nanofibers as electrocatalysts for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications

Öznur Delikaya, 1. Platz Posterpreis ISE 2019

International Society of Electrochemistry 2019, 4.-9.08.2019, Durban, Südafrika

Pt nanoparticles on porous hollow electrospun carbon nanofibers as electrocatalysts for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications (Part 2)

Abkürzungen

AE	Arbeitselektrode
AFC	alkalische Brennstoffzelle
BSE	zurückgestreute Primärelektronen
BET	Brunauer-Emmett-Teller Theorie
CA	Chronoamperometrie
CNF	Kohlenstoffnanofasern
CNT	Kohlenstoffnanoröhren
CV	Zyklovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRT	Verteilung von Relaxationszeiten
ECSA	elektrochemisch aktive Oberfläche
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
GC	Glaskohlenstoff
GDL	Gasdiffusionslage
GDE	Gasdiffusionselektrode
GE	Gegenelektrode
HOR	Wasserstoffoxidaionsreaktion
HT-PEMFC	Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
KL	Koutechy-Levich
LSV	Linear-Sweep-Voltammetrie
LT-PEMFC	Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OCV	offene Klemmspannung / Ruhespannung
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PA	Phosphorsäure
PAA	Polyacrylsäure
PAFC	Phosphorsäure -Brennstoffzelle
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAN	Polyacrylnitril
PBI	Polybenzimidazol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RDE	rotierende Scheibenelektrode
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
SE	Sekundärelektronen
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TPB	Dreiphasengrenze
XRD	Röntgendiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	4
Zusammenfassung.....	5
Abstract	7
Publikationsliste	9
Posterbeiträge	10
Posterpreis.....	11
Abkürzungen	12
1. Einleitung und Motivation.....	17
1.1 Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle	17
1.2 Sauerstoffreduktionsreaktion	24
1.3 Elektrospleinverfahren.....	29
1.4 Elektrode: Trägermaterial und Katalysator	36
2. Methoden und Charakterisierung	42
2.1 Elektrochemische Charakterisierung.....	42
2.1.1 Drei-Elektroden-Aufbau	42
2.1.2 Zyklovoltammetrie	43
2.1.3 Linear-Sweep-Voltammetrie	45
2.1.4 Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle Testsystem.....	49
2.2 Strukturelle Charakterisierung	51
2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie / Transmissionselektronenmikroskopie	51
2.2.2 Raman-Spektroskopie	53
2.2.3 Röntgendiffraktion	55
3. Diskussion der in dieser Arbeit enthaltenen wissenschaftlichen Artikel	58
3.1 Publikation 1: Organic Additives to Improve Catalyst Performance for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells	58
3.1.1 Motivation	58
3.1.2 Beschreibung und Neuheit	59

3.1.3 Beitrag	60
3.2 Publikation 2: Porous electrospun carbon nanofibers network as an integrated electrode@gas diffusion layer for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells	60
3.2.1 Motivation	60
3.2.2 Beschreibung und Neuheit	61
3.2.3 Beitrag	62
4. Schlussfolgerungen und Ausblick	63
5. Literaturverzeichnis	66
Enthaltene Veröffentlichungen (Nachdrucke)	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsprinzip der Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle auf Basis von Polybenzimidazol und Phosphorsäure.	20
Abbildung 2: Teilschritte der Elektrokatalyse.	24
Abbildung 3: Drei mögliche Mechanismen der Sauerstoffreduktion: (a) Dissoziativer Mechanismus, (b) Assoziativer Mechanismus und (c) Assoziativer Mechanismus mit Desorption von Wasserstoffperoxid.	27
Abbildung 4: Vergleich der Aktivität ausgewählter Metalle für die Sauerstoffreduktionsreaktion ⁴⁶ . ..	28
Abbildung 5: Schematische Darstellung des klassischen Elektrosplein-Aufbaus, sowie Foto des realen Aufbaus.....	30
Abbildung 6: Überblick der gebräuchlichen Spleindüsenysteme, Kollektortypen und die daraus resultierende Morphologie.	34
Abbildung 7: Herstellungsprozess von porösen Kohlenstoffnanofasern auf der Basis einer phasentrennenden Hüllenmischung und eines Opferkerns mittels ko-axialem Elektrosplein.	35
Abbildung 8: Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen der Elektroden Degradation ¹²²	39
Abbildung 9: (a) Strukturen des PAN-Kettenpolymers und (b) PAN-Leiterpolymers.	41
Abbildung 10: Überblick der Stabilisierungsreaktionen von PAN-Nanofasern.	41
Abbildung 11: Darstellung der Bildung von graphitischer Strukturen durch Karbonisierung von PAN.42	
Abbildung 12: (a) schematischer Aufbau der 3-Elektroden Anordnung, (b) dreieckförmiger Potentialverlauf und (c) typisches Platin- Zykelvoltammogramm.	43
Abbildung 13: LSV von 20 Gew .-% Pt/C in 0.1 M HClO ₄ mit einer Drehzahl von 1600 U/min und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s in O ₂	47
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Polarisationskennlinie einer Brennstoffzelle mit den vorliegenden Überspannungen und Verlustmechanismen.....	49
Abbildung 15: Raman-Spektren der auf 1400 °C erhitzten CNF mit fünf Peaks der D- und G-Modi. ...	55
Abbildung 16: Pulverdiffraktogramme von Pt/C mit unterschiedlichen Pt-Partikelgrößen.	57

1. Einleitung und Motivation

1.1 Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Wandler, in denen chemische Energie aus den kontinuierlich zugeführten Reaktanden in elektrische Energie umgewandelt wird. Die stattfindenden Redoxreaktionen laufen dabei unter räumlicher Trennung der Reaktionspartner durch einen Ionenleiter/Elektrolyten ab. Heutzutage ist eine Vielzahl unterschiedlicher Brennstoffzellentypen bekannt, die sich in den jeweiligen Betriebstemperaturen, den Elektrolyten, den Brennstoffen sowie den ablaufenden Reaktionen unterscheiden. Eine Übersicht gängiger Brennstoffzellentypen ist in Tabelle 1 aufgeführt ¹⁻³. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

Tabelle 1: Überblick gängiger Brennstoffzellentypen.

Brennstoffzellentyp	LT-PEMFC	HT-PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Polymermembran	Polymermembran	Flüssige Phosphorsäure	Flüssige KOH Lauge	Karbonat-schmelze	Oxidkeramik
Ladungsträger	H ⁺	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperaturbereich	< 90 °C	120 - 200 °C	150 - 220 °C	60 - 250 °C	650 °C	600 - 1000 °C
Katalysator	Edelmetall	Edelmetall	Edelmetall	Edelmetall	Nickel	Nickel
Brennstoff	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, C _n H _m	H ₂ , C _n H _m
Reformierung	extern Feinreinigung	extern	extern	nein	intern	Intern
Oxidationsmittel	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft
Leistungsdichte [mW/cm ²]	900	600	300	400	300	350
Betriebsverhalten	dynamisch	dynamisch	dynamisch	dynamisch	statisch	Statisch
Elektrischer Wirkungsgrad [%]	40 - 55	40 - 55	40 - 45	50 - 60	45 - 55	50 - 60

Die Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (HT-PEMFC) gehört zu der Gruppe der Membranbrennstoffzellen, welche eine Betriebstemperatur von 120 - 200 °C besitzt. Ermöglicht werden diese hohen Betriebstemperaturen durch einen speziellen Membrantyp, der für eine gute Protonenleitung nicht, wie sein Nafion-Gegenstück in Niedertemperatur-Brennstoffzellen (LT-PEMFC), mit Wasser gequollen werden muss ⁴⁻⁷. Das Bestreben nach der Entwicklung eines solchen Brennstoffzellentyps, welcher die Nachteile von Niedertemperatur-Brennstoffzellen überwindet, stieg in den letzten Jahren stetig. Folgende vier Faktoren sind vorteilhaft, als Folge der erhöhten Betriebstemperatur in HT-PEMFC:

- Katalysatorvergiftung:

Katalysatorgifte wie CO, das oft in preiswerteren reformierten Wasserstoffen enthalten ist, beeinflussen stark die Leistung von PEMFCs. Bereits Konzentrationen von 10 ppm CO führen zu einer vermehrten Adsorption von CO auf dem Platinkatalysator und zu einem damit einhergehenden Leistungseinbruch ^{8,9}. Eine Temperaturerhöhung führt zu erleichterter Desorption und somit zu einer höheren Toleranz gegenüber CO¹⁰.

- Wassermanagement:

Die Protonenleitfähigkeit Nafion-basierter Membranen hängt stark vom Wassergehalt ab und limitiert somit den Zellbetrieb bei Atmosphärendruck auf Temperaturen unterhalb von 100 °C. Der elektroosmotische Druck innerhalb der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) führt während des Betriebs zu einem Austrocknen der Membran an der Anodengrenzfläche. Infolgedessen kommt es zu einer verringerten protonischen Leitfähigkeit, der durch Befeuchten der Reaktionsgase entgegen gewirkt werden kann ¹¹. Im Gegensatz dazu basiert die Protonenleitung in HT-PEMFCs auf säuredotierten Polymeren, wodurch die Notwendigkeit eines Befeuchtungssystems weitestgehend entfällt.

- Elektrodenkinetik:

Durch eine Temperaturerhöhung wird die Elektrodenkinetik verbessert, dies gilt speziell für den Fall der Sauerstoffreduktion an der Kathode ¹².

- Kühlung-Abwärme Management:

Infolge des höheren Temperaturgefälles zur Umgebung erfolgt eine wirtschaftlichere Kühlung der Brennstoffzelle im Betrieb ¹³. Desweiteren kann der entstandene Abwärmeanteil für externe Anwendungen genutzt werden oder um den Wirkungsgrad der HT-PEMFC zu steigern ¹¹.

Auf der Suche nach einem weniger temperaturempfindlichen Membran/Elektrolyt-System gelang Litt und Savinell et al. Mitte der 1990er Jahre ein Durchbruch, indem sie eine mit Phosphorsäure (PA) dotierte Polybenzimidazol (PBI) Membran ^{14, 15} als Lösungsansatz vorschlugen. Die Protonenleitfähigkeit dieser Membran-Elektrolyt-Einheit wird durch die in einer PBI-Matrix stabilisierte Phosphorsäure mit einem Siedepunkt oberhalb 100 °C gewährleistet. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Polymerelektrolytmembranen, die auf dem PBI/H₃PO₄-Prinzip aufbauen. Trotz der Entwicklung weiterer Membranarten mit Hochtemperatureigenschaften ¹³ scheinen die säuredotierten PBI-Membranen die erfolgversprechendsten zu sein. Eine Übersicht der unterschiedlichen Polymere, welche in HT-PEM-Anwendungen eingesetzt werden, findet sich bei Asensio et al. ¹².

Formal lässt sich das Funktionsprinzip der HT-PEM-Brennstoffzelle über die Redoxreaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff unter der Bildung von Wasser beschreiben. Dabei wird so lange Wärme und elektrische Energie geliefert, wie Edukte diesem exothermen Prozess, der an einem Katalysator abläuft, zugeführt werden. Der schematische Aufbau und die Vorgänge, die in einer HT-PEM-Brennstoffzelle ablaufen, sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Membran-Elektroden-Einheit bildet das Kernstück der HT-PEMFC, deren Elektrolyt aus einem mit Säure-dotierten Polymer besteht. Eine poröse Schicht aus Katalysator (meist Platinnanopartikel auf Ruß) liegt an der Grenzfläche zwischen Gasdiffusionslage (GDL) und PBI-Membran und dient als Elektrode, an deren Oberfläche die elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Dabei werden die gasförmigen Reaktanden kontinuierlich der Brennstoffzelle zugeführt. Die Versorgung der Kathode, an der die Sauerstoffreduktion (ORR) stattfindet, erfolgt mit reinem Sauerstoff oder Luft. Die Wasserstoffoxidation (HOR) findet an der Anode statt, welche mit reinem Wasserstoff oder Reformat betrieben wird. Die räumliche Trennung beider Halbzellen erfolgt durch eine protonenleitende Membran, die eine Durchmischung der Reaktionsgase verhindert und einen elektrischen Kurzschluss der Elektroden unterbindet ^{1, 2}. Die

Verwendung dieser elektrisch isolierenden Membran ermöglicht es, die frei werdende Energie der beiden Teilreaktionen nutzbar zu machen. Während die Protonen problemlos die PBI-Membran passieren können, müssen die Elektronen durch Stromkollektoren eines äußeren Stromkreises wandern, um auf die Kathodenseite der Membran zu gelangen, wo sie elektrische Arbeit an einem Verbraucher verrichten. An der Katalysatorschicht der Kathodenseite angekommen, treffen sie auf die Protonen und Sauerstoff, welcher auf dieser Seite der Membran zugeführt wird.

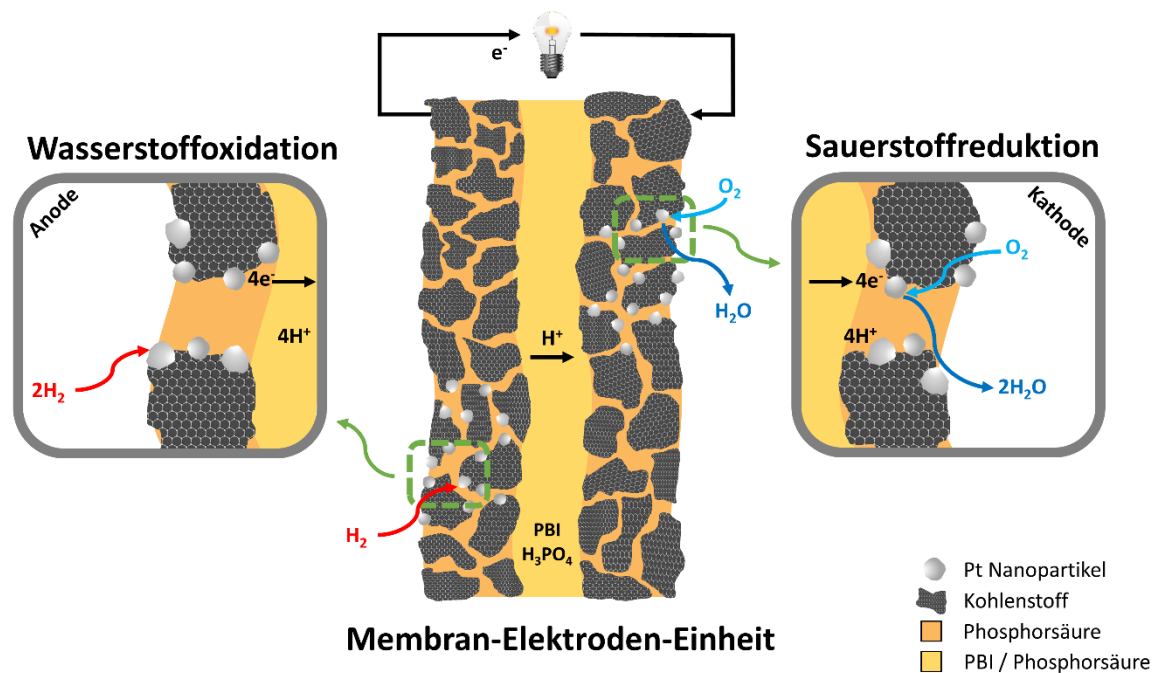
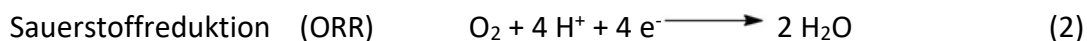


Abbildung 1: Funktionsprinzip der Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle auf Basis von Polybenzimidazol und Phosphorsäure.

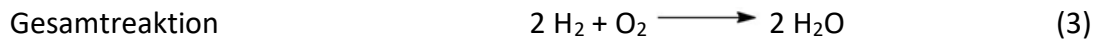
Auf der Anode erfolgt die elektrochemische Umsetzung des Wasserstoffs an einem Katalysator gemäß der nachfolgenden Gleichung:



Wohingegen bei der kathodischen Halbreaktion Sauerstoff mit den Elektronen und Protonen der Anode zu Wasser reagiert.

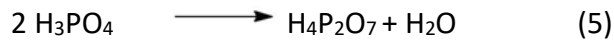
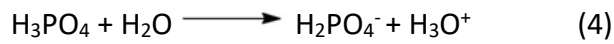


Die daraus resultierende Gesamtreaktion beschreibt die Bildung von Wasser aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff.



Für eine gute Protonenleitfähigkeit ist eine gleichmäßige PA-Verteilung über die gesamte Membran und die Elektroden von großer Bedeutung. Um dies zu gewährleisten und eine bestmögliche Katalysatorausnutzung zu erzielen, müssen die Pt-Nanopartikel in Kontakt mit den Reaktionsgasen und der protonenleitenden PA stehen. Dieses Gleichgewicht aus zugänglicher elektrochemisch aktiver Oberfläche, elektrischer Kontaktierung und dem Elektrolyten wird als die sogenannte „Dreiphasengrenze“ (TPB) bezeichnet und im Kapitel 1.4 näher betrachtet. Trotz des Bedarfs an PA für die Funktionalität der HT-PEMFC, hat sie einen negativen Einfluss auf die aktiven Pt-Zentren. Dabei hängt der Anteil an durch PA-Spezies belegten Oberflächenplätzen stark vom Potential, der Temperatur, der Konzentration sowie der im Pt exponierten Kristallfläche ab. Genauere Informationen über die Wechselwirkungen zwischen PA und Pt unter Betriebsbedingungen sind nur wenig bekannt. Dies liegt daran, dass der Hauptteil der durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur und mit verdünnten PA-Anteilen durchgeführt wird. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Einfluss der PA auf die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion mittels rotierender Scheibenelektrode gelegt ¹⁶⁻¹⁸. Dieser negative Einfluss einhergehend mit einer Verschlechterung der ORR-Aktivität konnte sowohl bei Untersuchungen mit einem PA/PBI-Elektrolyten als auch in konz. PA bei 150 °C nachgewiesen werden ^{19, 20}. Hierbei wird vermutet, dass es sich um ein Konkurrenzverhalten zwischen dem Sauerstoff und den Elektrolytkomponenten um die freien Pt-Adsorptionsplätze handelt ²¹. Unterschiedliche Ansätze, die ein Anlagern der PA verhindern oder minimieren sollen, sind zum einen die Verwendung alternativer Elektrolyten ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) oder die Erhöhung der Betriebstemperatur ²². Weitere Möglichkeiten bieten die Verwendung selektiverer Katalysatorsysteme, bei denen die PA Vergiftung unterdrückt wird ²³. Besonders stark betroffen ist hierbei die Kathode, wobei die erhöhten Temperaturbedingungen im Betrieb dafür sorgen, dass Polyphosphorsäurespezies ebenfalls die Katalysatoroberfläche der Anode blockieren und somit die Brennstoffzellenleistung reduzieren ^{24, 25}.

Das Bestreben neue polymerbasierte Protonaustausch-Membranen zu entwickeln, die bei Temperaturen oberhalb von 100 °C betrieben werden können, stieg in den letzten Jahren rapide an. Polybenzimidazole (PBI, Poly(2,2'-m-phenylen-5,5'-benzimidazol)), die zur Gruppe der Säure-Base-Polymermembranen ^{12, 26-29} zählen, sind aromatische stickstoffhaltige Polymere. Diese Polymere weisen aufgrund der vorhandenen Imidazolgruppe lediglich basische Eigenschaften auf. Die Besonderheit unabhängig von der Anwesenheit von Wasser in der Membran zu sein, ebnet ihnen den Weg für den Betrieb in HT-PEMFCs. Ihre protonenleitende Fähigkeit erhalten PBIs durch die Dotierung mit PA. Dabei führt die Zugabe von einem Molekül PA pro Wiederholeinheit zur Protonierung des Imidazolrings. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit wird durch weitere Anreicherung mit PA Molekülen gewährleistet. Allerdings liegt die maximale Leitfähigkeit dotierter PBIs immer noch unterhalb der maximal erreichbaren Leitfähigkeit von befeuchtetem Nafion ²⁶. Ma et al. ³⁰ untersuchten die Leitfähigkeit PA dotierter PBI Membranen und stellten sie den Leitfähigkeiten reiner PA gegenüber. Dabei wiesen sie nach, dass die ionische Leitfähigkeit dotierter PBIs mit steigendem Dotierungsgrad und steigender Temperatur zunimmt. Allerdings ist diese Leitfähigkeit um eine Größenordnung kleiner als die für reine PA. Dies lässt sich aufgrund der sterischen Hinderung und Unterbrechung des Ladungstransportes über die Säure-Säure Kette durch die PBI-Polymermatrix erklären. Neben dem Polymer-Elektrolyt-System ist somit auch die reine PA von großem Interesse. Die Zusammensetzung der PA ändert sich innerhalb des Polymers nicht nur während des Aufheizvorganges, sondern auch bei unterschiedlichen Betriebsparametern. Zu den Vorgängen, die einen Einfluss auf die PA Zusammensetzung ausüben können, gehören u.a die Verdampfung von Wasser, durch die elektrochemische Reaktion entstehendes gasförmiges Produktwasser auf der Kathode und die Wasserzufuhr bei der Verwendung von feuchtem Reformat auf der Anode. Unter Betriebsbedingungen von über 100 °C wird dem Elektrolyten Wasser entzogen, was zur Folge hat, dass sich die anfängliche Konzentration der PA erhöht. Eine Dehydratisierung der PA tritt durch weitere Erhöhung der Temperatur auf und wir erhalten nach Gleichung 4 und 5 das Dimerisierungsprodukt Pyrophosphorsäure. Höhere Polyphosphorsäuren können entsprechend durch weitere Wasserabspaltung erzeugt werden ³¹.



Eine Verschiebung der vorhandenen Gleichgewichtsreaktionen kann durch Änderung der Temperatur, der Wasserkonzentration und der PA-Konzentration erzielt werden. Die Folgen der PA-Konzentrationserhöhung äußern sich durch eine verringerte Leitfähigkeit sowie eine verschlechterte Sauerstofflöslichkeit und -diffusion in PA. Da die Leitfähigkeit maßgeblich von der Konzentration und der Temperatur abhängt, untersuchten bereits 1989 Chin et al.³² diesen Einfluss. Sie wiesen nach, dass die Leitfähigkeit von PA mit steigender Temperatur zunimmt, jedoch ein Maximum bei gleichbleibender Temperatur und zunehmender Konzentration durchläuft. Grund hierfür ist der niedrige Autoprotolyse-Grad im phosphorsäurearmen Bereich, der dafür sorgt, dass nur wenige Ladungsträger zur Verfügung stehen. Wohingegen sich bei sehr hohen PA-Konzentrationen die zunehmende Viskosität negativ auf den Ladungstransport auswirkt. Gubbins et al.³³ untersuchten die Löslichkeit von Sauerstoff bei unterschiedlichen PA Konzentrationen und Temperaturen. Dabei stellten sie fest, dass sich sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Erhöhung der Konzentration negativ auf die Sauerstofflöslichkeit auswirkten. Ein analoges Verhalten lässt sich für den Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten D_{O_2} in PA feststellen. Zu diesem Zweck ermittelten Gan et al.³⁴ den D_{O_2} bei unterschiedlichen PA Konzentrationen [0.79 M (7.4 %) - 14.7 M (85.5 %)] mit Hilfe von RRDE Experimenten. Sie wiesen einen starken Abfall des D_{O_2} mit steigender PA Konzentration nach. Eine Erhöhung der Konzentration von 7.4 % auf 85.5 % PA verursachte demnach eine Verringerung des D_{O_2} um 84 %. Mittels Temperatur- und Konzentrationsabhängiger Messungen zwischen 100 - 150 °C wiesen Klinedinst et al.³⁵ ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des D_{O_2} von der PA Konzentration nach. Zwar nimmt der D_{O_2} mit steigender Temperatur zunächst zu, jedoch fällt er umso stärker ab, sobald die PA Konzentration zunimmt. Eine Anreicherung der PA Konzentration im Brennstoffzellbetrieb wirkt sich somit negativ auf die Elektrodenkinetik der Kathode aus, da die ORR maßgeblich durch die Sauerstofflöslichkeit und die Sauerstoffdiffusion im Elektrolyten bestimmt wird.

1.2 Sauerstoffreduktionsreaktion

Die Sauerstoffreduktion gehört zu den Mehrphasenreaktionen, bei denen ein gasförmiger und ein flüssiger bzw. ein in einer Flüssigkeit gelöster Stoff über einen Katalysator miteinander reagieren. Geeignete Katalysatoren müssen Anforderungen wie eine hohe Aktivität, gute Selektivität und Langzeitstabilität bei gleichzeitig niedrigen Kosten erfüllen. Üblicherweise wird für die Sauerstoffreduktion ein auf Platin basierender Katalysator mit einem inerten preisgünstigen Träger verwendet. Als Trägersubstanz eignet sich Ruß, da er inert, beständig, e^- leitfähig und preiswert ist, außerdem noch über eine große spezifische Oberfläche und ein ausgeprägtes Porensystem verfügt. Dies ermöglicht eine Vergrößerung der Oberfläche des Katalysatormaterials und somit die Erzeugung einer hohen Anzahl katalytisch aktiver Zentren. Die Pt/C-Katalysatoren brillieren nicht nur mit der derzeit höchsten Aktivität für die Sauerstoffreduktion, sondern sorgen mit ihrer hohen Selektivität zum Vier-Elektronen-Mechanismus für solide Langzeitstabilitäten. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte dieser elektrokatalysierten Reaktion erläutert und auf die Sauerstoffreduktionsreaktion im sauren Medium eingegangen. Sie besteht aus einer Vielzahl physikalischer und chemischer Teilschritte, die für den Ablauf der gesamten Reaktion von großer Bedeutung sind. Eine schematische Darstellung wird unter Abbildung 2 gezeigt. Dabei kann sich eine Gasreaktion, die an einem Katalysator abläuft, aus diesen Vorgängen zusammensetzen:

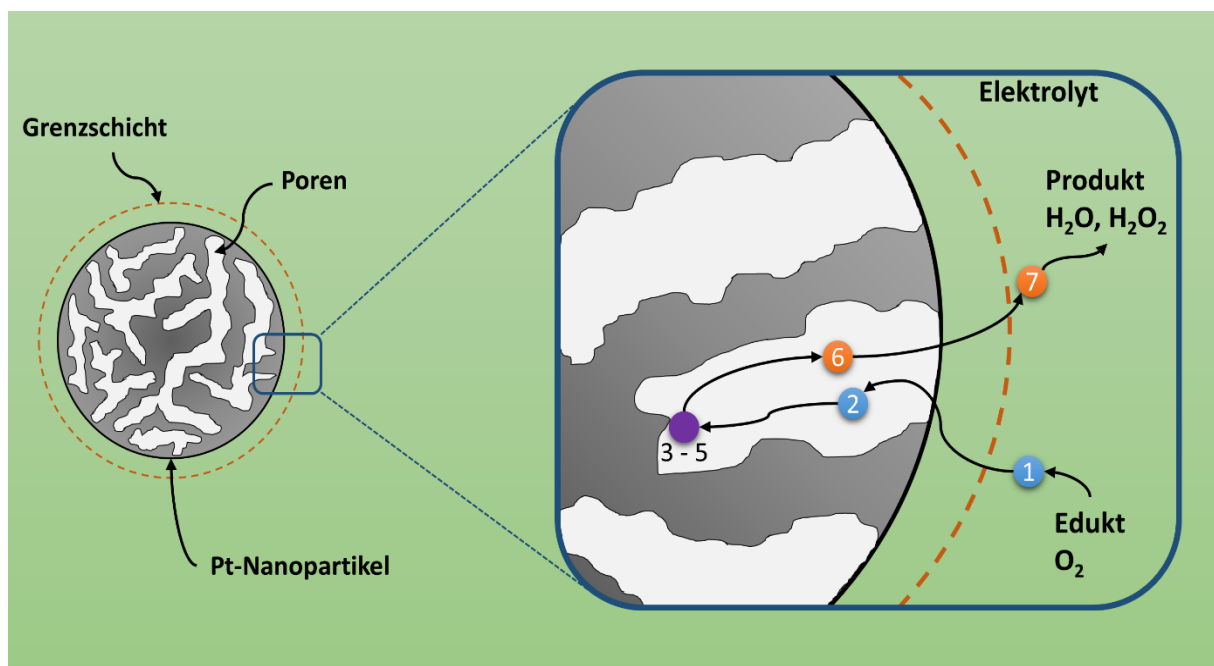


Abbildung 2: Teilschritte der Elektrokatalyse.

(1) Stoffübergang: des Edukts aus der Gasphase über die Gas-Flüssig-Phasengrenze in den Elektrolyten.

(2a) Filmdiffusion: des Edukts durch die Flüssig-Fest-Phasengrenze (Nernstsche Diffusionsschicht) zum Katalysator.

(2b) Porendiffusion: des Edukts innerhalb der Poren des Katalysators bis hin zum Aktivzentrum.

(3) Adsorption: des Edukts an der katalytisch aktiven Oberfläche.

(4) Elektronenübertragung: chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche.

(5) Desorption: des Produkts als Wasser oder Wasserstoffperoxid.

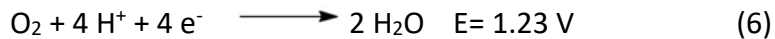
(6a) Porendiffusion: des Produkts innerhalb der Poren des Katalysators an die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels.

(6b) Filmdiffusion: des Produkts durch die äußere Flüssigkeitsgrenzschicht in den Elektrolyten.

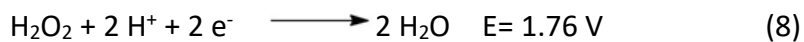
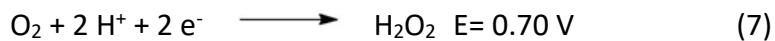
(7) Konvektion: des Produkts in den Elektrolyten.

Die Sauerstoffreduktion kann sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium stattfinden. Dabei ist die Kinetik stark vom Material abhängig, an dessen Oberfläche die Reaktionen stattfinden. Eine Änderung des pH-Werts führt zu unterschiedlichen Teilreaktionen, welche sich geschwindigkeitsbestimmend auf die Reaktion auswirken. Dies äußert sich darin, dass die Kathodenreaktion je nach Literaturquelle um bis zu sechs Größenordnungen langsamer als die Anodenreaktion verläuft^{36, 37} und somit limitierend auf die Effizienz der Brennstoffzelle wirkt. Jedoch ist der genaue Mechanismus der Sauerstoffreduktion trotz jahrelanger intensiver Forschungsarbeit noch nicht vollständig geklärt. Theoretische Betrachtungen legen nahe, dass es sich dabei um einen komplexen Prozess handelt, der mehrere Elektronentransferschritte beinhaltet und von der Bildung diverser Zwischenprodukte begleitet wird³⁸. Es wird angenommen, dass Sauerstoff in verschiedene Intermediatspezies überführt wird, welche sich experimentell schwer nachweisen lassen. Hierbei handelt es sich um die oxygenierte Spezies (O^*), die Hydroxyl-Spezies (OH^*) und die Superhydroxyl-Spezies (OOH^*). In wässrigen Lösungen existieren zwei stark vereinfachte Reduktionsmechanismen, die für den Fall der Sauerstoffreduktion im sauren Medium kurz vorgestellt werden. In der Praxis etablierte sich dabei die einfache Unterteilung in Zwei-Elektronen (zu H_2O_2) und Vier-Elektronenmechanismus (zu H_2O)³⁹.

Direkte Reduktion: (Vier-Elektronen-Mechanismus)



Indirekte Reduktion: (Zwei-Elektronen-Mechanismus)



Bei der direkten Reduktion wird Sauerstoff unter Aufnahme von jeweils vier Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert, dessen Standardpotenzial 1.23 V (NHE) beträgt (Gleichung 6). Dafür wird die Aufbringung der gesamten Sauerstoffbindungsenergie von 494 kJ/mol benötigt. Da nur eine geringe Anzahl an Metallen, wie beispielsweise Platin, im Stande sind solche Energien leisten zu können, wird ebenfalls ein alternativer Reaktionspfad beobachtet. Nach aktuellem Wissen wird davon ausgegangen, dass die direkte Sauerstoffreduktion ebenfalls sequentiell erfolgt, so dass nicht alle vier Elektronen und Protonen gleichzeitig übertragen werden ⁴⁰. Während der gesamten Reduktion weisen alle gebildeten Zwischenprodukte, im Gegensatz zur indirekten Reduktion, eine ausreichend feste Bindung zum Aktivzentrum auf. Im Fall der indirekten Reduktion, auch Peroxid-Mechanismus genannt, wird Sauerstoff unter Aufnahme von zwei Elektronen und Protonen zunächst zu Wasserstoffperoxid reduziert (Gleichung 7). Idealerweise wird das gebildete Wasserstoffperoxid durch weitere Aufnahme von zwei Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert (Gleichung 8). Jedoch könnte auch der ungünstige Fall eintreten, bei dem das gebildete Wasserstoffperoxid desorbiert wird ⁴¹. Dies hat zur Folge, dass die Sauerstoffreduktion auf der Stufe des Wasserstoffperoxids stehen bleibt. Ein Vergleich beider Reduktionsmechanismen deutet darauf hin, dass die direkte Sauerstoffreduktion die vorteilhaftere und wünschenswertere Wahl ist, denn das im Fall der indirekten Reduktion gebildete Wasserstoffperoxid kann zu einer Degradation des Katalysators und vor allem der Membran führen ⁴²⁻⁴⁴. Des Weiteren liegt die bei der indirekten Reduktion erzielbare Leistung der Brennstoffzelle unterhalb derer für die direkte Reduktion ⁴⁵.

Für Platin werden unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei niedrigen bzw. hohen Stromdichten vorgeschlagen. Um die Mechanismen besser zu verstehen, verwendete Nørskov⁴⁶ Dichtefunktionaltheorie (DFT) Messungen denen zufolge die direkte Reduktion einem dissoziativen Mechanismus unterliegt, der bei niedrigen Stromdichten (hohen Potentialen) verläuft. Dabei wird Sauerstoff an die Katalysatoroberfläche gebunden und in zwei aktivierte Sauerstoffatome dissoziiert, bevor der Elektronentransfer erfolgt. Anders sieht es für die indirekte Reduktion aus, für die ein assoziativer Mechanismus bei hohen Stromdichten (niedrigen Potentialen) vorgeschlagen wird. Infolgedessen werden zwei Elektronen sofort nach der Adsorption des Sauerstoffmoleküls auf selbiges übertragen. Je nach Stärke der Interaktion mit der Katalysatoroberfläche kann das adsorbierte Peroxid entweder zwei weitere Elektronen aufnehmen oder durch Desorption in den Elektrolyten gelangen ⁴⁶. Lediglich zu diesem Zeitpunkt ist eine experimentelle Unterscheidung beider Mechanismen möglich, welche in Abbildung 3 schematisch dargestellt wird. Welcher Reaktionsmechanismus der bevorzugte ist, hängt unter anderem von der Metalloberfläche und dem anliegenden Potential ab und lässt sich aus der Steigung der Tafelgeraden ableiten.

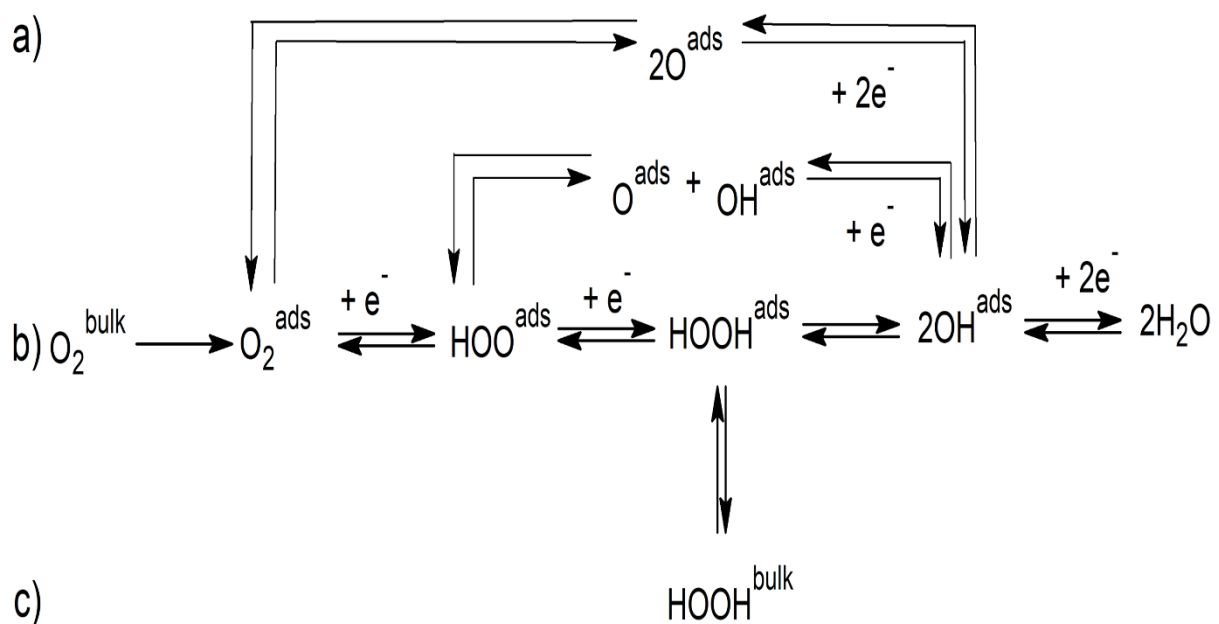


Abbildung 3: Drei mögliche Mechanismen der Sauerstoffreduktion: (a) Dissoziativer Mechanismus, (b) Assoziativer Mechanismus und (c) Assoziativer Mechanismus mit Desorption von Wasserstoffperoxid.

Untersuchungen der Bindungsenergie von Intermediaten und freien Energien während der Sauerstoffreduktion an diversen Metallen ergaben, dass Platin am besten als Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff geeignet ist. Dies liegt daran, dass die Bindungsenergie zu intermediär entstehenden Produkten hoch genug ist, um deren thermodynamisch vorteilhafte Bildung zu gewährleisten. Dabei ist sie gleichzeitig niedrig genug, so dass die Desorption nicht wesentlich mehr zusätzliche Energie benötigt. Hingegen zeigen andere Metalle wie Gold zwar einen exergonen Elektronentransfer, jedoch ist der Sauerstoff an der Goldoberfläche nicht stabil genug. Andererseits bindet beispielsweise Nickel den Sauerstoff derart fest an die Oberfläche, dass für die Folgereaktionen zu viel Energie aufgewendet werden müsste. Dies wird nach dem Sabatier-Prinzip schematisch in Abbildung 4 gezeigt.

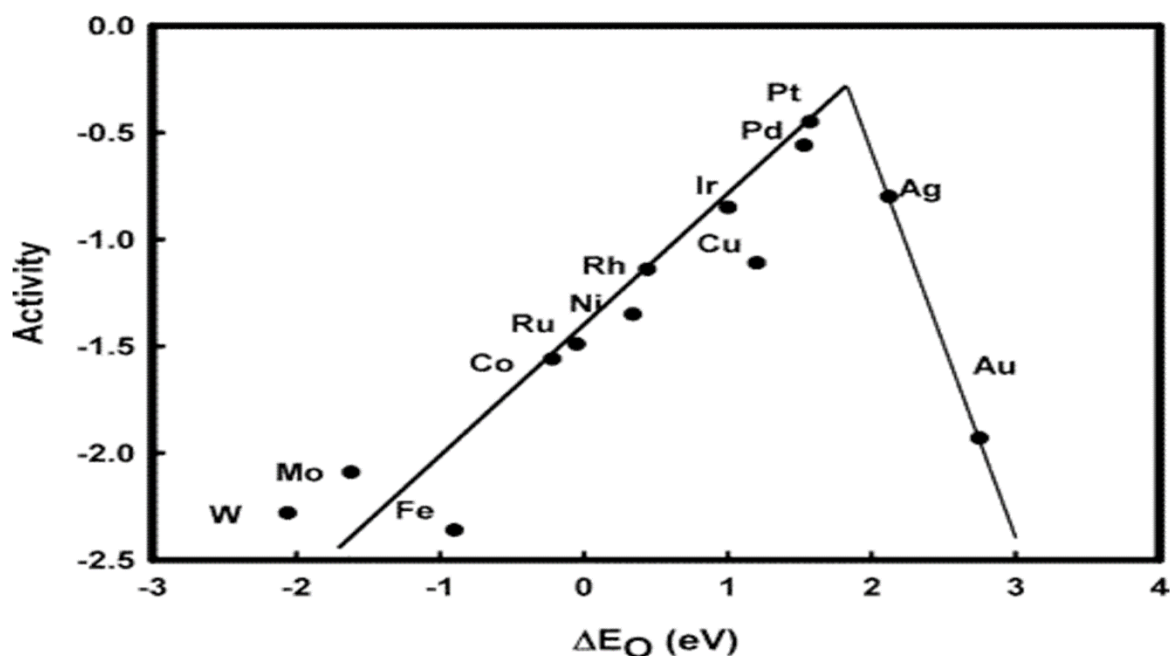


Abbildung 4: Vergleich der Aktivität ausgewählter Metalle für die Sauerstoffreduktionsreaktion ⁴⁶.

Basierend auf diesen Kenntnissen stellte Nørskov ein Maß für die Sauerstoffreduktionsaktivität auf, welches erneut zeigt, dass kein anderes Metall eine schnellere Kinetik für die Kathodenreaktion in der Brennstoffzelle aufweist als Platin ⁴⁶. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Erniedrigung der Bindungsenergien der Sauerstoffadsorbate liefert die Legierung von Platin mit einer Reihe von Übergangsmetallen (Ni, Co, Fe und Cr). Diese bewirken eine deutliche Geschwindigkeitssteigerung der Kinetik der Sauerstoffreduktion als an reinem Platin ³⁷.

1.3 Elektrospinnverfahren

Ein vielseitiges und variables Verfahren zur Herstellung von Nanofasern stellt die Methode des Elektrospinnens dar. Das bereits aus den 1930er Jahren bekannte Verfahren, welches von Antonin Formhals patentiert wurde, geriet jedoch lange Zeit in Vergessenheit ⁴⁷. Erst Mitte der 1990er Jahre begannen Forscher das große Potential dieses Prozesses für die Herstellung von Nanofasern zu erkennen. Diese Technik überragt durch ihre einfache Handhabung, einheitlich langer Fasern mit gleichem Durchmesser sowie verschiedensten Zusammensetzungen ⁴⁸. Dabei weisen die Faserdurchmesser ein breites Spektrum von 2 - 2000 nm auf und besitzen bemerkenswerte Eigenschaften ⁴⁹⁻⁵². Mit Hilfe des Elektrospinnverfahrens können Fasern aus Polymeren, Kompositmaterialien, Halbleitern und Keramiken hergestellt werden, wobei am häufigsten Polymere eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, chemischen Stabilität und ihres großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses werden Nanofasern in den verschiedensten Bereichen eingesetzt. Die Anwendungsgebiete reichen vom Medizin- und Agrarbereich über Textilien- und Sensorenherstellung bis hin zu Herstellung von hocheffektiven Filtersystemen, Separatoren im Li-Ionen-Batterie Bereich und Membranen für Brennstoffzellen ⁵³⁻⁵⁷. Bereits 2017 wurde in der AG Roth eine neuartige MEA-Herstellungstechnik für PEM-Brennstoffzellen unter Verwendung der Elektrospinn-Technik vorgestellt. Diese fortschrittliche 3D-Gerüstelektrodenarchitektur mit steuerbarer Porosität und Dicke liefert nicht nur maßgeschneiderte Elektrodenstrukturen, sondern ist auch kostengünstig und skalierbar. Das hochporöse freistehende Netzwerk enthält Kohlenstoffnanoröhren (CNT) verstärkte Kohlenstoffnanofasern (CNF), die der Elektrode ihre Struktur verleihen. Kayarkatte et al. ⁵⁸ zeigten dabei, dass die entwickelten Elektroden bei einer Beladung von $0.3 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ eine sehr hohe Pt-Ausnutzung von ca. 90 % aufweisen. Im Vergleich dazu besitzen die durch eine Heißsprühtechnik hergestellten Standardelektroden bei gleicher Beladung eine Katalysatorausnutzung von lediglich 60 %. Die vielseitigen Eigenschaften des Elektrospinnverfahrens ermöglichen es somit kostengünstigere Elektroden mit wünschenswerten Eigenschaften herzustellen, um die Kommerzialisierung von Brennstoffzellen in der Automobilindustrie voranzutreiben.

Der Prozess zur Bildung von Nanofasern mittels des Elektrospinnverfahren beruht auf dem Prinzip der Dehnung einer viskoelastischen Lösung (oder Polymerschmelze) durch elektrostatische Kräfte ⁵⁹. Auf diese Weise entsteht in einem kontinuierlichen Prozess ein endloser Faden. Eine schematische Darstellung sowie der Grundaufbau sind in Abbildung 5 gezeigt. Dieser typische Aufbau besteht grundsätzlich aus folgenden vier Bauelementen: Hochspannungsquelle, Spinnöse mit Polymerlösung, Pumpe und Kollektor.

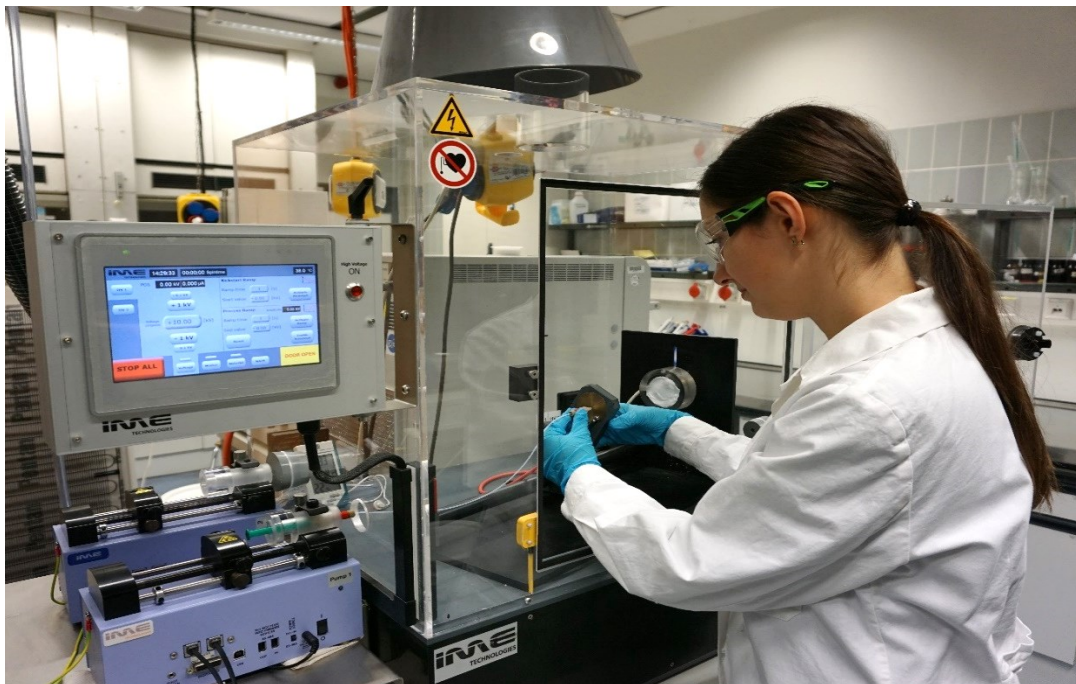
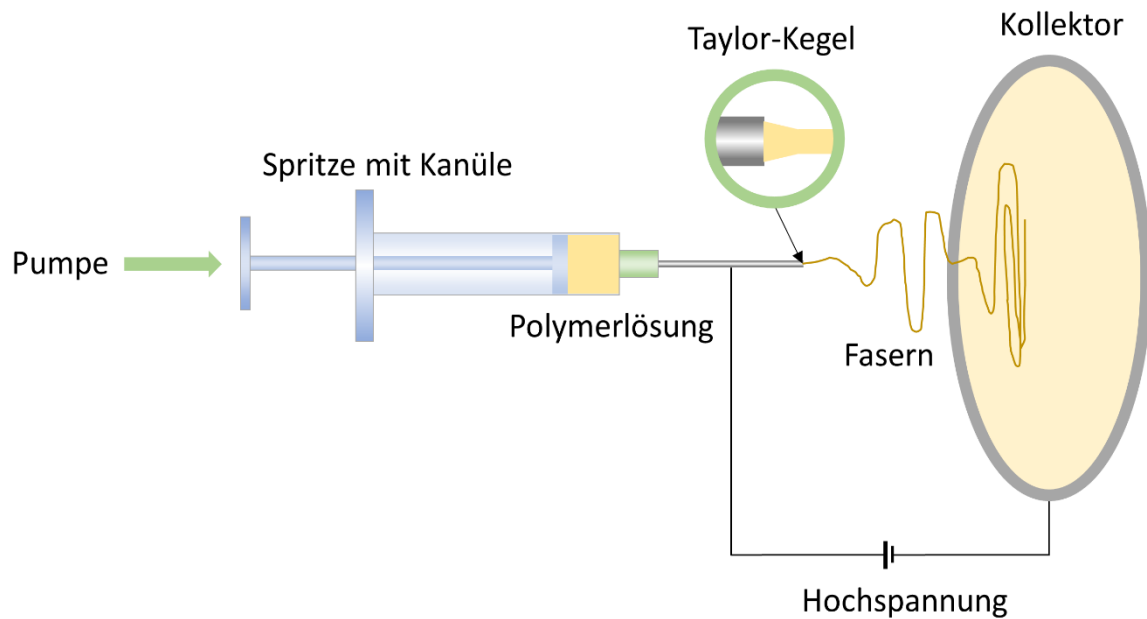


Abbildung 5: Schematische Darstellung des klassischen Elektrospinn-Aufbaus, sowie Foto des realen Aufbaus.

Zu diesem Zweck wird eine Hochspannung zwischen Spinndüse und Kollektor angelegt. Die Polymerlösung (oder –schmelze) wird mit Hilfe einer Pumpe unter kontrollierter und konstanter Geschwindigkeit dem System zugeführt. Dabei bewirkt die angelegte Hochspannung, dass der suspendierte Polymertropfen am Ende der Spinndüse elektrisiert wird und den sogenannten Taylor-Kegel bildet. Dieser Kegel sorgt für die Verteilung aller Ladungen über die gesamte Oberfläche des suspendierten Polymertropfens. Um die Oberflächenspannung zu überwinden und somit den Ausstoß des geladenen Polymerstrahls aus der Spinndüse zu erzwingen, wird das elektrische Feld so lange erhöht, bis ein gewisser Schwellenwert erreicht ist, welcher die abstoßenden elektrostatischen Kräfte begünstigt ⁶⁰. Sobald die elektrische Spannung die Oberflächenspannung übersteigt, entsteht entlang der Entstehungslinie des Taylor-Kegels ein Polymerstrahl, der in Richtung des Kollektors beschleunigt wird. Dabei unterliegt der Polymerstrahl einer seitlich zur Flugrichtung gerichteten Krümmungsinstabilität, welche zu einer Spiralbewegung führt und immer größere Schleifen erzeugt. Dieser Prozess wird durch die Abstoßung elektrostatischer Ladungen zwischen den Oberflächenladungen und den durch das elektrische Feld eingebrachten Coulomb-Kräften initiiert, die den Strahl destabilisieren und seine Oberfläche vergrößern ⁴⁸, ⁶¹. Die Dehnung und Verlängerung, welche der Polymerstrahl erleidet, führen dazu, dass lange und sehr dünne Fäden mit einem deutlich verringerten Faserdurchmesser erzeugt werden ⁵¹, ⁶². Währenddessen verdampft das Lösungsmittel und hinterlässt eine geladene Polymerfaser, die durch Erhärten oder Auftreffen auf den Kollektor dem Elongationsprozess ein Ende setzt. Diese einfache Technik kann je nach Einsatz auf mehr als fünfzig verschiedene organische Polymere angewendet werden, die Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern produzieren ^{48, 54, 60, 63}.

Der Elektrospleinn-Prozess kann durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst und gesteuert werden ⁶⁴⁻⁶⁶. Einige dieser Parameter sind jedoch abhängig voneinander und können nicht getrennt betrachtet werden. Diese Parameter umfassen drei Klassifizierungsgruppen, die in Tabelle 2 dargestellt sind und im Folgenden näher erläutert werden ^{60, 67}.

Tabelle 2: Überblick der Prozessparameter des Elektrospleinn-Prozesses.

Materialparameter	Konzentration
	Viskosität
	Leitfähigkeit
	Molekulargewicht des Polymers
	Oberflächenspannung
Umgebungsparameter	Luftfeuchtigkeit
	Temperatur
	Druck
	Luftzusammensetzung in der Elektrospleinnkammer
Prozessparameter	elektrisches Potential an der Spleinnöse
	Durchflussgeschwindigkeit
	Spleinnösendurchmesser
	Abstand zwischen Spleinnöse und Kollektor

- **Viskosität / Molekulargewicht / Konzentration:**

Die Viskosität ist entscheidend für die Verschlaufung der Molekülketten während des Elektrospleinn-Prozesses und ist vom Molekulargewicht und der Konzentration des verwendeten Polymers abhängig. Sie variiert von Polymer zu Polymer und spiegelt einen der Parameter wider, welcher die Morphologie der Fasern am stärksten beeinflusst. Sollte sie nämlich zu gering sein, hat dies zur Folge, dass kein kontinuierlicher Strahl aufrechterhalten werden kann und folglich keine Fasern, sondern Partikel erzeugt werden. Man spricht in diesem Fall dann auch von der Elektrospleinh-Methode. Ist die Viskosität jedoch zu hoch, kommt es nicht zur Initiierung des Elektrospleinn-Prozesses, da die Polymerlösung entweder an der Düsen Spitze eintrocknet oder erst gar nicht zum Ausstoßen angeregt wird. Eine Zunahme der Polymerkonzentration führt dazu, dass sich die Struktur von geperlten Fasern mit geringem Faserdurchmesser zu langen gleichmäßigen Fäden verändert. Zwar ist ein geeignetes Molekulargewicht mit mehr als 2.5 Verschlaufungen pro Kette essentiell für die Bildung von Nanofasern, jedoch führen zu hohe Molekulargewichte zur Bildung unerwünschter Mikrobänder ^{68, 69}.

- **Oberflächenspannung / Spannung / Leitfähigkeit:**

Die für das Elektrosplennen erforderliche elektrostatische Kraft wird durch die Oberflächenspannung beeinflusst. Um die Oberflächenspannung am Ende des Taylor-Kegels überwinden zu können, muss eine minimale kritische Spannung angelegt werden, so dass durch die elektrische Kraft ein kontinuierlicher Strahl gebildet wird. Dabei spielt die Leitfähigkeit eine wichtige Rolle, denn sie ist mitverantwortlich für die Stabilität des Strahls und soll im Extremfall einen Kurzschluss der Anschlüsse verhindern. Mit stetig steigender Spannung kommt es zur Reduktion des Faserdurchmessers und zum zügigen Verdampfen des Lösungsmittels. Durch das angelegte elektrische Feld wird eine starke Dehnung der Lösung verursacht, wodurch trockene Fasern gebildet werden. Bei erhöhter Spannung kommt es zur ungewollten Bildung von perlförmigen Fasern. Diese weisen spindelförmige bis sphärische Formen auf, welche eine geringere Oberfläche besitzen.

- **Durchflussgeschwindigkeit / Spindüsensdurchmesser:**

Die Flussgeschwindigkeit ist ein sensibler Parameter, der zum Einstellen eines stabilen Taylor-Kegels sowie eines kontinuierlichen und stabilen Strahles notwendig ist. Durch ihre Variation sowie die Wahl des Spindüsensdurchmessers können die Faserdurchmesser beeinflusst werden. Eine zu hoch gewählte Flussgeschwindigkeit hat zur Folge, dass das Lösungsmittel nicht genug Zeit zum Verdampfen besitzt, wodurch sich feuchte Fasern (Perlen) am Kollektor abscheiden. Bei Polymerlösungen mit äußerst flüchtigen Lösungsmitteln würde eine zu gering gewählte Flussgeschwindigkeit zur direkten Trocknung an der Düsenspitze führen, welches den Elektrosplenn-Prozess abbricht.

- **Abstand zwischen Spindüse und Kollektor:**

Um direkt Einfluss auf die Flugzeit und die Stärke des elektrischen Feldes nehmen zu können, wird der Abstand zwischen Düsenspitze und Kollektor variiert. Somit werden die Trocknungsgeschwindigkeit, die Abscheidung und die Orientierung der Fasern gelenkt. Bei einem zu kurzen Abstand genügt die Distanz bis zum Kollektor nicht, um das Lösungsmittel vollends zu verdampfen. Dies hat zur Folge, dass eine dicht gepackte Struktur aus feuchten Fasern (Perlen) entsteht, was aus der höheren elektrischen

Feldstärke resultiert. Wird ein zu großer Abstand zum Kollektor gewählt, verweilt die Lösung für längere Zeit im elektrischen Feld, womit eine stärkere Dehnung verursacht wird. Daraus resultiert eine Verringerung des Faserdurchmessers. Andererseits nimmt die horizontale Ausbreitung der Fasern mit zunehmenden Abstand zu, was dazu führt, dass keine oder nur wenige Fasern auf dem Kollektor abgeschieden werden.

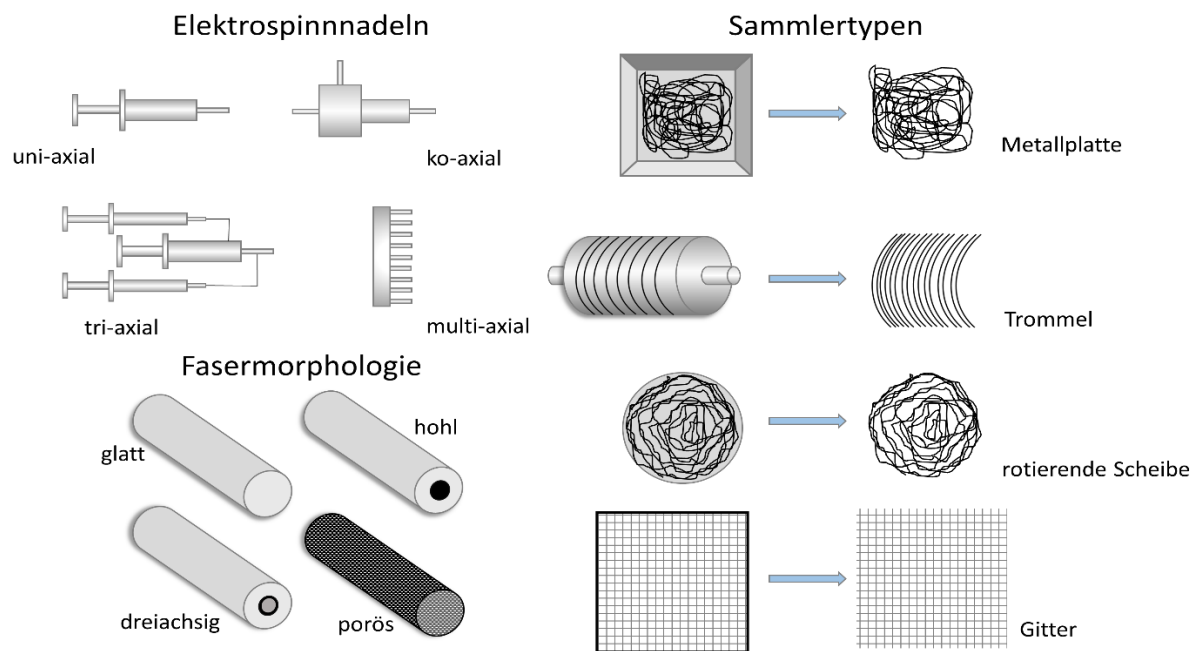


Abbildung 6: Überblick der gebräuchlichen Spinn düsensysteme, Kollektortypen und die daraus resultierende Morphologie.

Um die geringe Produktivität des Spinnverfahrens zu erhöhen, werden verschiedene Ansätze in der Literatur verfolgt. Dabei können unter Verwendung verschiedener Spinn düsensysteme hohle, poröse und dreiaxige Faserstrukturen erhalten werden. Diese breite Palette an verschiedenen Nanofasern ermöglicht eine Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten. Dabei zeigen insbesondere die ko-axialen Fasern eine Verbesserung der Leitfähigkeit und finden, u.a aufgrund ihres besseren Depotprofils⁷⁰ als uniaxiale Fasersysteme, Anwendung in der Arzneimittelchemie. Weitere wichtige Parameter, die die Morphologie von elektrogesponnenen Fasern direkt beeinflussen, stellen die Kollektorzusammensetzung und dessen Geometrie dar⁷¹. Dazu wurde die Rolle der Geometrie des Kollektors, insbesondere bei der Faserausrichtung eingehend in der Literatur untersucht⁷²⁻⁷⁵. Eine übliche Methode zur Herstellung von Vliesfasern ist die Verwendung von Metallplattensammlern, die aus Aluminiumfolien und Kupferplatten bestehen. Die

üblicherweise in zufälliger Reihenfolge auf dem Kollektor gesammelten Fasern sind jedoch ungeordnet und willkürlich verteilt. Zur Herstellung gleichmäßig ausgerichteter Nanofasern etablierten sich zwei Hauptansätze, wobei mechanische und elektrostatische Techniken unter Verwendung von Trommelsammlern bzw. Parallelelektroden verwendet werden ⁷⁶⁻⁷⁹. Im Allgemeinen wird die Verwendung rotierender Kollektoren (wie Dorne oder Scheiben) auch durch die Regulierung der Rotationsgeschwindigkeit für die gewünschte Ausrichtung bestimmt ⁸⁰⁻⁸². Des Weiteren können unter Verwendung einer Gitteranordnung des Kollektors, verschiedene mechanisch stabile gewebte Nanofasern mit einem gleichmäßig ausgerichteten Fasergerüst hergestellt werden. In Abbildung 6 sind die verschiedenen Elektrosynn-Techniken sowie die unterschiedlichen Kollektoren zusammen mit der Morphologie der resultierenden Nanofasern dargestellt. Eine Besonderheit des Elektrosynn-Prozesses gegenüber anderen Strukturierungsmethoden stellt die Möglichkeit der Hochskalierung in den Industriemaßstab dar. Große Anlagen mit mehreren Spinnndüsen sind in der Lage bis zu 10000 m² elektrogessponnener Vliese pro Tag herzustellen.

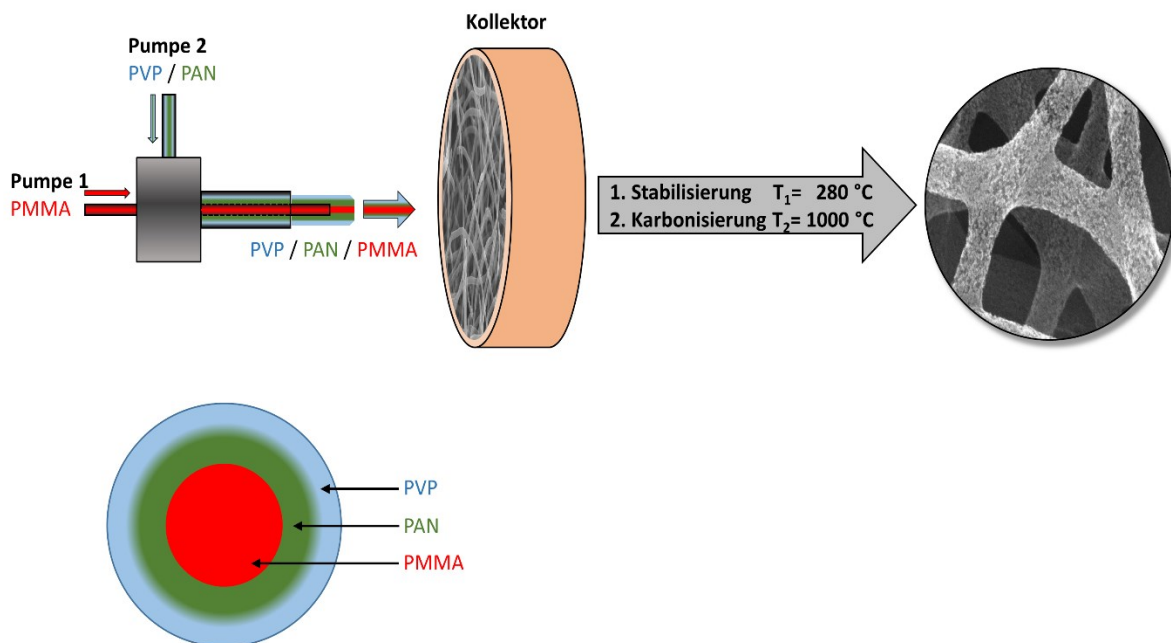


Abbildung 7: Herstellungsprozess von porösen Kohlenstoffnanofasern auf der Basis einer phasentrennenden Hüllenmischung und eines Opferkerns mittels ko-axialem Elektrosynn.

In dieser Arbeit wird durch die Verwendung des ko-axialen Elektrospleinnverfahrens die Morphologie von Polymernanofasern verändert, um eine einzigartige Struktur poröser Kohlenstoffnanofasern zu erzeugen ⁸³⁻⁸⁵. Diese vielversprechende Technik ist ein effizienter Ansatz zur Herstellung von Nanofasern mit großen Oberflächen. Hohlfasern können auf verschiedene Arten erhalten werden, beispielsweise aufgrund der Unverträglichkeit zweier Polymere. Diese sorgen dafür, dass eine im Kern verwendete gemischte Polymerlösung in kontinuierliche umgebende und diskontinuierliche Tröpfchenphasen getrennt werden ^{86, 87}. Wie in Abbildung 7 dargestellt, fließen zwei nicht mischbare Polymerlösungen durch eine ko-axiale Kapillare (Doppeldüse) und werden gleichzeitig versponnen, um eine Kern-Schalen-Struktur zu generieren ⁸⁸. Während des Elektrospleinn-Prozesses bildet die Schalenpolymerlösung (gemischte PVP- und PAN-Lösung) eine Hülle um die Kernlösung (PMMA), was zu kabeltypischen Strukturen führt. Hohle und poröse Strukturen werden infolge einer Nachbehandlung wie Waschen oder Kalzinieren aus den zuvor elektrosplennenen Nanofasern gebildet ⁸⁹⁻⁹⁶. Aufgrund der hohen Temperaturen werden während dieses Prozesses die sogenannten Opfer-Polymere zersetzt. Durch galvanische Abscheidung oder andere chemische Techniken können die porösen Kohlenstoffnanofasern mit Metallnanostrukturen beladen werden. Solche metalldekorierter Fasern bieten vielversprechenden Einsatz in der Katalyse sowie dem Brennstoffzellen-Bereich ⁹⁷⁻¹⁰³.

1.4 Elektrode: Trägermaterial und Katalysator

Das Hauptziel der Katalysatorentwicklung ist es, kostengünstige Hochleistungskatalysatoren mit guter Langzeitstabilität bereitzustellen ¹⁰⁴. Platin und platinhaltige Legierungen weisen eine hohe Aktivität auf und werden daher bevorzugt als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen verwendet. Während in der Anfangszeit der Brennstoffzellenforschung noch relativ viel Platin (4mg cm^{-2}) zur Herstellung der Elektroden verwendet wurde, wird heutzutage durch den Einsatz von Platinnanopartikeln deutlich weniger Platin benötigt ¹⁰⁵. Dies bietet nicht nur den Vorteil einer deutlichen Kostenreduktion, sondern ermöglicht auch durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Platins eine Leistungssteigerung im Brennstoffzellenbetrieb ¹⁰⁶. Der Grund hierfür ist, dass lediglich die Oberfläche der Edelmetallelektroden elektrochemisch aktiv ist und durch Verwendung von Platinnanopartikeln die aktive Spezies bestmöglich ausgenutzt werden soll. Die Verwendung

von Nanopartikeln allein reicht allerdings nicht aus, um die grundlegenden Anforderungen an die Elektrodenmaterialien erfüllen zu können. Zu diesen gewünschten Eigenschaften zählen:

- eine hohe Aktivität für ORR
- gute elektrische Leitfähigkeit
- eine große Oberfläche sowie
- hohe chemische Stabilität.

Dabei muss sichergestellt werden, dass die Nanopartikel nicht agglomerieren und somit die erzeugte Oberfläche von neuem verringern. Zu diesem Zweck werden die Nanopartikel auf einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial aufgebracht. Um eine möglichst große elektrochemisch aktive Oberfläche zur Verfügung zu stellen, ist neben der Verwendung von katalytisch aktiven Nanopartikeln auch eine poröse Elektrodenstruktur von großer Bedeutung. In der aktuellen Forschung werden unterschiedliche Trägermaterialien untersucht, die idealerweise aufgrund ihrer eigenen großen Oberfläche eine homogene Bedeckung ermöglichen sollen. Hierzu eignen sich besonders gut geträgerte Katalysatorsysteme, da diese einerseits zu einer besseren Verteilung und einer engeren Größenverteilung der Katalysatornanopartikel führen und andererseits die chemischen Reaktionen positiv beeinflussen, indem sie selbst an der Reaktion teilnehmen ^{107, 108}. Die elektrochemischen Reaktionen können allerdings nur stattfinden, wenn der Katalysator zugänglich ist, so dass Elektronen und Protonen abgeführt werden können ¹⁰⁹. Hierbei ist der Kontakt zwischen den geträgerten Nanopartikeln, den Reaktanden und dem protonenleitenden Polymerelektrolyten essentiell. Diese Reaktionsfläche wird als Dreiphasengrenze bezeichnet, deren hoher Anteil gleichbedeutend mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist ¹¹⁰. Studien von Kayarkatte et al. ¹¹¹ zeigen ebenfalls, dass die Langzeitstabilität der Katalysatoren durch den Träger verbessert werden kann. Sie berichten, dass bereits geringe Zusätze des Polyacrylsäure (PAA)-Nafion-Komposits die Maskierung von frisch hergestellten Platinnanopartikeln ermöglichen, welche durch UV-Licht induzierte photochemische Reaktionen eines Platinvorläufers entstanden. PAA-Nafion ist eine stabile Polymerverbindung mit starken Bindungseigenschaften, die in der Lage ist Platin von Kohlenstoff zu trennen und so die Platinverstärkte Kohlenstoffkorrosion zu stoppen. Die Ansprüche an die Trägermaterialien sind somit hoch und beinhalten neben einer guten elektrischen

Leitfähigkeit (für den Transport der Elektronen) auch eine hohe Porosität, die den leichten Zugang der Reaktanden an die Katalysatorpartikel gewährleisten soll. Häufig werden Ruße oder graphitisierte Kohlenstoffe als Trägermaterial verwendet. Diese bieten eine hohe spezifische Oberfläche, sind kostengünstig herstellbar und einfach in der Handhabung. Allerdings degradiert der Ruß während des Brennstoffzellenbetriebs bereits bei Potentialen von $> 0.207 \text{ V vs. RHE}$ ¹¹². Dabei treten große Korrosionsraten aufgrund der schlechten Kinetik der Oxidationsreaktion erst ab Potentialen von über 0.8 V auf ^{112, 113}. Die Korrosion des Kohlenstoffträgers/Rußes in wässriger Lösung wird von Kinoshita ¹¹⁴ durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Dieser Vorgang, der verstärkt an der Kathode stattfindet, führt dazu, dass die anliegenden Potentiale und die katalysierten Sauerstoffradikale den Kohlenstoff oxidieren, welcher anschließend als gasförmiges CO_2 aus der Brennstoffzelle entweicht ¹¹⁵. Dabei sorgt eine Verringerung an elektrochemisch aktiver Oberfläche für eine Abnahme der Zelleistung und somit der Lebensdauer der Brennstoffzelle ¹¹⁶⁻¹¹⁸. Bei der Elektrodendegradation kann zwischen Korrosion des Trägermaterials und der katalytisch aktiven Nanopartikel unterschieden werden. Neben der Kohlenstoffkorrosion kann es zu weiteren Degradationsmechanismen wie Partikelwachstum, Partikelkoaleszenz durch Agglomeration und Auflösung des Trägermaterials kommen ^{119, 120}. Wobei auch die Beladung des Kohlenstoffträgers mit Platin die Korrosion beschleunigt. Hierbei gilt, dass mit steigender Platinbeladung eine stetige Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs erfolgt ^{112, 121}. Eine Übersicht der grundlegenden Prozesse bei der Elektrodendegradation und deren gegenseitige Beeinflussung sind in Abbildung 8 dargestellt.

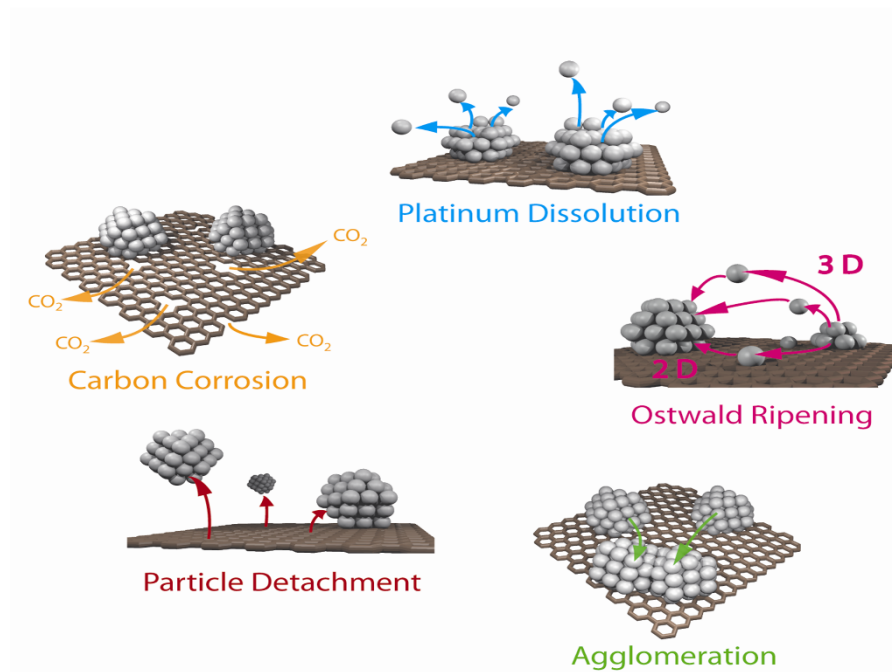


Abbildung 8: Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen der Elektrodendegradation ¹²².

Diese angesprochenen Phänomene treten immer dann auf, wenn der Katalysator über eine bestimmte Zeitdauer gealtert wurde und sollen im Weiteren näher betrachtet werden ¹²⁰. Im Brennstoffzellenbetrieb kann es zu Potentialen kommen, die so hoch sind, dass Platinatome teilweise aus den Partikeln gelöst werden. Diese Pt^{2+} -Ionen sind in der Lage durch den Elektrolyten zu wandern oder über die Oberfläche des Trägers zu diffundieren und sich dabei bei niedrigen Potentialen erneut abzuscheiden ¹²³⁻¹²⁵. Die Abscheidung des Platins erfolgt hierbei unabhängig vom Diffusionsweg an größeren Partikeln. Dieser bevorzugte Weg wird gewählt, da die Oberflächenkrümmung und somit die Oberflächenenergie geringer ist als bei kleineren Partikeln. Dabei lassen sich die Platinpartikel deutlich leichter an einer Platinoberfläche als an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abscheiden ¹²⁶. Der diffusionsgestützte Vorgang führt zum Partikelwachstum und Reduzierung der Gesamtoberfläche ¹²⁷. Eine Möglichkeit die Auflösung des Platins zu umgehen, besteht in der Vermeidung von Potentialspitzen. Das hat jedoch zur Folge, dass die maximale Leistung der Zelle nicht ausgeschöpft wird und zwischen Effektivität und Langlebigkeit der Zelle gewählt werden muss. Durch den Vorgang der Partikelkoaleszenz erfolgt ebenfalls eine Reduzierung der katalytisch aktiven Oberfläche ^{128, 129}. Platinpartikel, die lediglich schwach auf der Trägeroberfläche verankert sind, können auf dieser diffundieren. Dies hat zur Folge, dass sich die Platinpartikel annähern und verschmelzen, was zu großen Partikeln führt. Die Triebkraft dieses Vergrößerungs-mechanismus ist, wie auch schon bei der Ostwald-Reifung, die

Minimierung der Oberflächenenergie. Ein solches Partikelwachstum kann vermieden werden, indem die Platinpartikel stärker an die Trägeroberfläche gebunden werden. Zu diesem Zweck werden bei Kohlenstoffträgern gezielt funktionelle Gruppen auf der Oberfläche angebracht, die mit den Platinpartikeln wechselwirken. Diese anziehenden Wechselwirkungen bewirken eine festere Anbindung des Platins an den Kohlenstoff und verringern somit die Migration der Teilchen. Eine Folge der Kohlenstoffkorrosion ist, dass die Platinpartikel aufgrund der geringen verbleibenden Trägeroberfläche näher zusammenrücken und leichter koalieren können. Durch den Verlust des Trägermaterials können Platinpartikel auch gänzlich den Kontakt zum Träger verlieren und aus der Elektrode ausgetragen werden. Dies ist im Brennstoffzellenbetrieb fatal ¹²⁸. Studien zeigen, dass bis zu 90 % der eingesetzten Platinpartikel durch schlechte Anbindung nicht an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt sind ¹³⁰. Unter dem Verlust an Trägermaterial leidet sowohl die Stützstruktur als auch die Porosität, so dass der Massentransport durch die Elektrode gehemmt wird ¹³¹. Zur Vermeidung des damit einhergehenden Leistungseinbruchs, müssen neue Konzepte oder alternative Trägermaterialien entwickelt werden. Dabei erfüllen verschiedene Kohlenstoffmodifikationen eine Vielzahl dieser Anforderungen. Die Verwendung von Polymeren, verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen, höher oxidationsbeständigen Kohlenstoffmaterialien und leitfähigen Keramiken stellen nur einige der möglichen Alternativen dar ^{132, 133}. Intensive Forschungen auf diesem Gebiet zeigen, dass neuartige Kohlenstoffmaterialien wie CNF geeignete und vielversprechende Trägermaterialien darstellen. Dabei finden Polyacrylnitril (PAN) basierte Kohlenstoffnanofasern aufgrund ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten und ihrer einfachen Strukturierung den größten Zuspruch. Ihre Synthese besteht hauptsächlich aus zwei Schritten, einer Wärmebehandlung gefolgt von einer Karbonisierung. Im ersten Schritt, der üblicherweise an Luft stattfindet, werden die Fasern bei Temperaturen zwischen 200 - 300 °C gestreckt und oxidiert. Hierbei sind drei Reaktionen wie Oxidation, Dehydrierung und Zyklisierung beteiligt, bei denen thermoplastische PAN-Fasern in thermisch stabile leitende Verbindungen umgewandelt werden, welche in Abbildung 9 dargestellt sind.

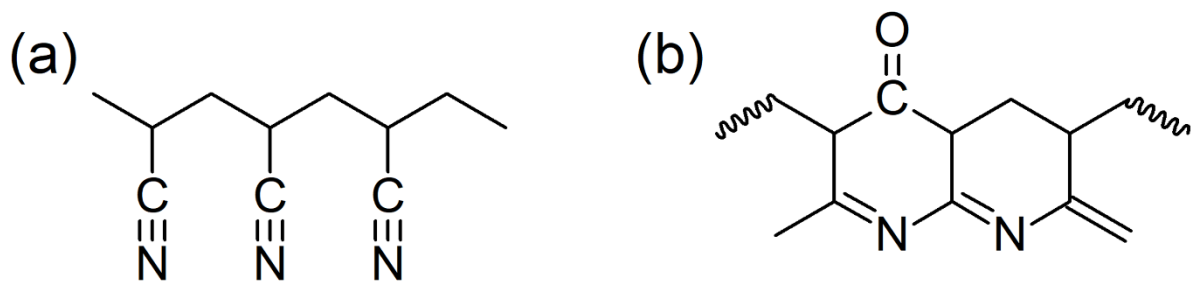


Abbildung 9: (a) Strukturen des PAN-Kettenpolymers und (b) PAN-Leiterpolymers.

Dabei legt der Stabilisierungsprozess in Abbildung 10 die Grundlage für die thermische Aufarbeitung, wobei die kettenförmigen Polymere für die folgenden Prozessschritte in Leiterpolymere umstrukturiert werden. Zu diesem Zweck wird Sauerstoff eingebunden und es erfolgt ein Ringschluss der Nitrilgruppen zu einer polyiminartigen Struktur, welcher die Vernetzung des Polymers während des anschließenden Karbonisierungsschritts erleichtert und somit die Bildung graphitischer Ebenen fördert. Die Wasserabspaltung, die während der Dehydrierungsreaktion erfolgt, sorgt dafür, dass die Dreifachbindungsstruktur in der Zyklisierungsreaktion in eine Doppelbindungsstruktur umgewandelt wird. Dabei wird die aliphatische durch die zyklische Struktur ersetzt und ein sechsgliedriger Ring entsteht ¹³⁴⁻¹³⁶.

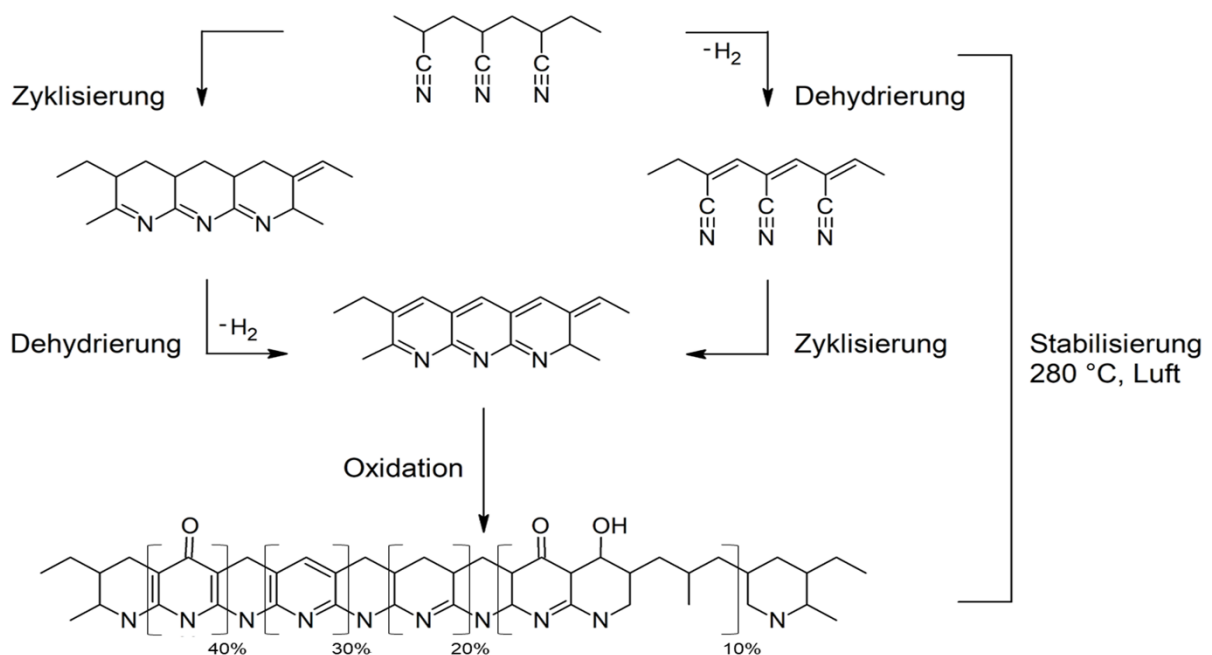


Abbildung 10: Überblick der Stabilisierungsreaktionen von PAN-Nanofasern.

Abbildung 11 zeigt den zweiten Schritt der Karbonisierung, welche bei 1000 °C in einer sauerstofffreien Umgebung stattfindet. Dabei wird ein Kohlenstoffgehalt von etwa 95 % erreicht. Dieser Prozess beruht auf Aromatisierungs- und Polymerisationsreaktionen, bei denen eine Graphit-ähnliche Struktur aufgebaut wird. Verunreinigungen, wie Stickstoff und Wasserstoff, werden dabei durch intermolekulare Vernetzung der Polymerketten und Dehydrierungsreaktionen entfernt. Als mögliche Folgereaktion könnte eine Weiterverarbeitung der Fasern unter inerten Bedingungen bei Temperaturen von 2000 - 3000 °C mittels Graphitisierung erfolgen¹³⁴⁻¹³⁶.

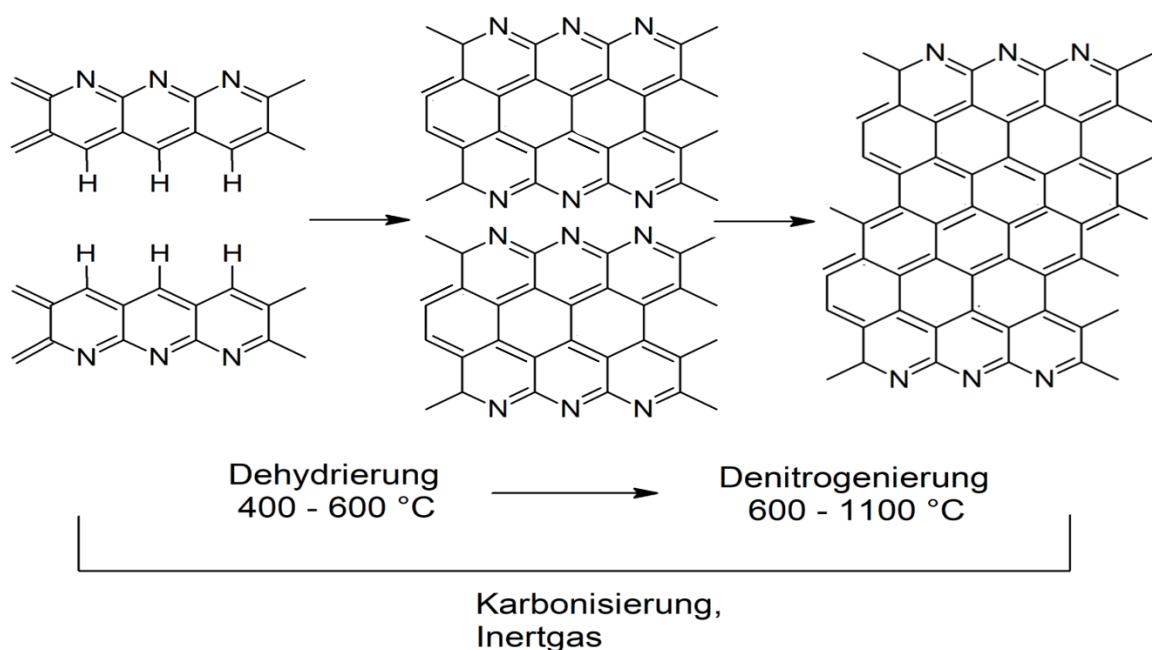


Abbildung 11: Darstellung der Bildung von graphitischer Strukturen durch Karbonisierung von PAN.

2. Methoden und Charakterisierung

2.1 Elektrochemische Charakterisierung

2.1.1 Drei-Elektroden-Aufbau

Die Bestimmung der elektrochemischen Aktivität von Elektrodenmaterialien wurde in dieser Arbeit mittels zykl voltammeterischer (CV) und Linear-Sweep-Messungen (LSV) durchgeführt. Mithilfe dieser Messmethoden können Aussagen zur Thermodynamik von Redox-Prozessen, der Kinetik von heterogenen Elektronen-Transfer-Reaktionen und verschiedenen

Adsorptionsprozessen getroffen werden. Grundlage dieser Messmethode ist ein 3-Elektroden-Aufbau bestehend aus Arbeits- (AE), Gegen- (GE) und Referenzelektroden (RE), deren Elektroden alle in den gleichen Elektrolyt (hier 0.1 M HClO_4) eintauchen. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 12a dargestellt. An der Arbeitselektrode, welche aus dem zu untersuchenden Material und einem Glaskohlenstoff (GC) besteht, finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Die in dieser Arbeit verwendete reversible Wasserstoff (RHE) Referenzelektrode dient als Bezugspotential, wobei ein Platingitter als Gegenelektrode fungiert.

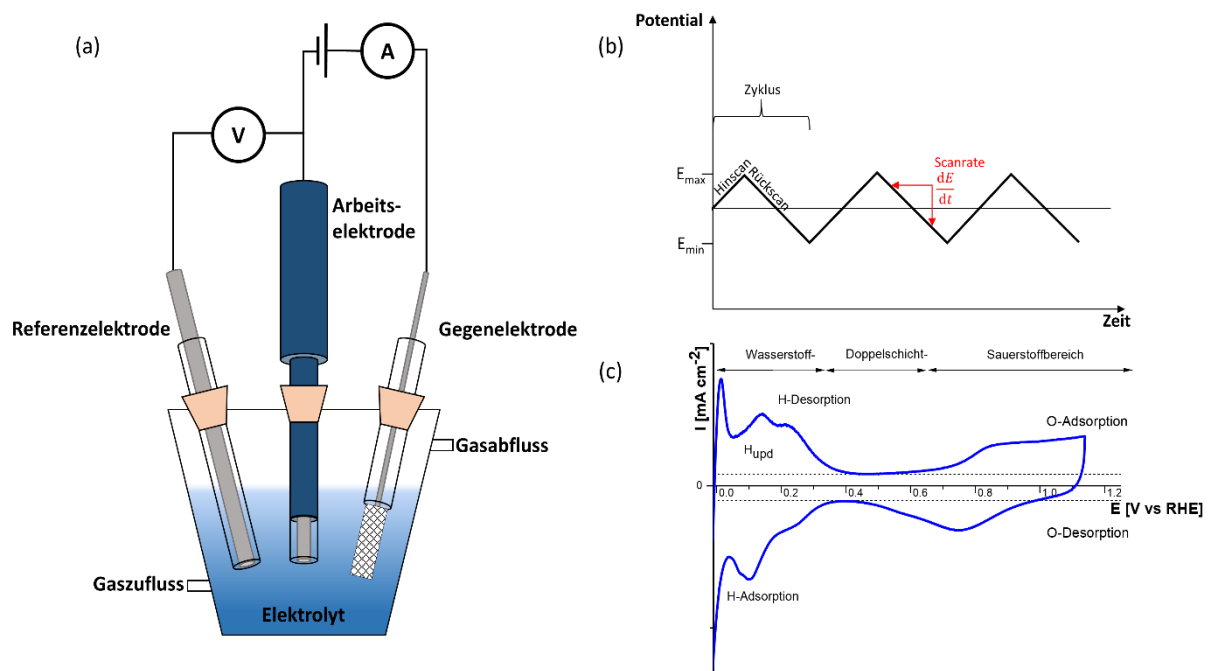


Abbildung 12: (a) schematischer Aufbau der 3-Elektroden Anordnung, (b) dreieckförmiger Potentialverlauf und (c) typisches Platin- Zykelvoltammogramm.

2.1.2 Zykelvoltammetrie

Die zyklische Voltammetrie oder auch Dreiecks-Spannungsmethode ist ein Standardverfahren zur Bestimmung der Reaktivität eines Katalysatormaterials. Unter Verwendung eines Potentiostaten wird zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode ein Potential angelegt, dessen typische Grenzen die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung darstellen.

Während der Messung wird das Potential der Arbeitselektrode linear gegen die Zeit verändert. Dabei wird das Potential mit einer konstanten Geschwindigkeit bis zu einem festgesetzten Punkt (Umkehrpotential) erhöht und wieder auf das Ausgangspotential reduziert. Dieser Vorgang wird als Zyklus beschrieben. Dabei sind die Geschwindigkeit sowie die Umkehrpunkte relativ frei wählbar und werden entsprechend der zu untersuchenden Spezies gewählt. Diese liegen so, dass sie sich im elektrochemischen Stabilitätsfenster der Elektrode für den zu verwendeten Elektrolyten befinden. Bei der graphischen Auftragung des Potentials gegen die Zeit ergibt sich ein periodischer dreieckförmiger Kurvenverlauf, dessen Steigung von der Vorschubgeschwindigkeit des Potentials abhängig ist und in Abbildung 12b beschrieben wird. Bei der Zyklovoltammetrie wird die Stromstärke bei steigendem bzw. sinkendem Potential gemessen. Positiver Stromfluss geht dabei von der Arbeitselektrode zur Gegenelektrode und kennzeichnet eine Oxidation an der als Anode fungierenden Arbeitselektrode. Fließt ein negativer Strom, so agiert die Arbeitselektrode als Kathode und es findet eine Reduktion statt, der Strom fließt nun von der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode. Dabei muss die Referenzelektrode zu jedem Zeitpunkt frei von Stromfluss sein, da ein solcher das Potential verändern würde. Wird die Stromstärke gegen das Potential aufgetragen, ergibt sich ein für die Probe charakteristisches Zyklovoltamogramm. Dieses zeigt Stromspitzen bei bestimmten Potentialen in Bezug auf die Referenzelektrode. Ein typisches Platin-Zyklovoltamogramm in einem wässrigen Elektrolyten ist in Abbildung 12c gezeigt. Dabei wird das Zyklovoltamogramm in drei Bereiche unterteilt:

- den Bereich der Wasserstoffadsorption / -desorption bei niedrigen Potentialen,
- den Bereich der Doppelschichtkapazität und
- den Bereich der Sauerstoffadsorption / -desorption bei hohen Potentialen.

Der geringe Strom im Doppelschichtbereich um 0.5 V vs. RHE stammt ausschließlich aus der Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht. Zu höheren, das heißt anodischeren Potentialen hin, beginnt der Strom zu steigen. Dies ist auf die Bildung einer Sauerstoff-Chemisorptionsschicht durch Oxidation zurückzuführen. Bei einem maximalen anodischen Potential von 1.6 V vs. RHE kommt es zur Bildung von Sauerstoff. Anschließend sinkt das Potential von neuem, wobei der Strom negativ wird. Zwischen 0.5 - 0.7 V vs. RHE kommt es zu

einer weiteren Stromspitze, die der Reduktion der Sauerstoff-Chemisorptionsschicht zugeordnet wird. Im weiteren kathodischen Verlauf kommt es zur Bildung von Wasserstoffadsorbaten, welche bei etwa 0 V vs. RHE zur Wasserstoffentwicklung führen. Das Potential kehrt nun erneut um, so dass die Wasserstoffadsorbate oxidiert werden. Dabei können mehrere Stromspitzen in Wasserstoffbereich beobachtet werden. Diese stammen von unterschiedlichen Kristallebenen der Platin-Elektrode, da jede Ebene eine andere Überspannung für die Wasserstoffoxidation aufweist.

Die schraffierte Fläche im Wasserstoffbereich bezieht sich auf die katalytisch aktive Oberfläche (ECSA) mit geträgerten Pt-Nanopartikeln und entspricht der Q_{Pt} -Ladung, die zur Freisetzung der adsorbierten Wasserstoffatome erforderlich ist. Dabei stellt die ECSA jene Oberfläche dar, welche an der Elektrodenreaktion teilnimmt. Zur Bestimmung wird die Fläche unter dem Wasserstoffadsorptions- bzw. Desorptionspeak vermessen und mit der bekannten Vorschubgeschwindigkeit der Messung, die transferierte Ladung berechnet. Hierbei muss der Strom, welcher dem Doppelschichtstrom entspricht, zuvor abgezogen werden. Der Betrag der Ladung steht im direkten Zusammenhang zur Anzahl der adsorbierten Wasserstoffatome auf der Platinoberfläche. Um aus der Ladung die Oberfläche zu bestimmen, wird diese durch das spezifische Ladung-zu-Oberflächenverhältnis von polykristallinem Platin geteilt. Die ECSA kann gemäß Gleichung 10 bestimmt werden, wobei L die verwendete Pt-Flächenbeladung ist und $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ der erforderlichen Ladung entspricht, um eine Monolage H_2 auf einer reinen Platinoberfläche komplett zu desorbieren.

$$\text{ECSA} \left[\frac{\text{cm}^2_{Pt}}{\text{mg}} \right] = \frac{Q_{Pt}}{210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \cdot L_{\text{Elektrode}}} \quad (10)$$

2.1.3 Linear-Sweep-Voltammetrie

Die Bestimmung der chemischen Aktivität eines Katalysators gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion kann über die Linear-Sweep-Voltammetrie erfolgen. Dabei wird ein fester Potentialbereich, ähnlich wie bei der Messung von Potentialschritten, verwendet. Die Eigenschaften des Linear-Sweep-Voltammogramms hängen von einer Reihe von Faktoren ab, darunter:

- die Geschwindigkeit der Elektronentransferreaktionen
- die chemische Reaktivität der elektroaktiven Spezies
- die Vorschubgeschwindigkeit

In der Regel wird die Spannung von einer unteren Grenze zu einer oberen Grenze abgetastet (anodischer Scan), wobei die Stromantwort als Funktion der Spannung und nicht der Zeit aufgezeichnet wird. Der Aufbau ist analog der Zyklovoltammetrie, mit dem Unterschied, dass hier eine rotierende Scheibenelektrode (engl. Rotating disc electrode - RDE) als Arbeitselektrode fungiert. Sie dient dazu, einen kontrollierten Massentransport der elektrochemisch aktiven Spezies (hier gelöstem Sauerstoff) an die Elektrodenoberfläche zu gewähren. Dabei stellt die RDE eines der am häufigsten verwendeten Werkzeuge zur Untersuchung der Aktivität, Selektivität und Stabilität von Katalysatoren, Oxidations- und Reduktionsreaktion in sauren und alkalischen Medien, Adsorptionsprozessen an der Oberfläche sowie Mechanismen des Elektronentransfers dar. Die Rotation der Elektrode um ihre eigene Achse ermöglicht es, den Massentransport über einen sehr weiten Bereich zu steuern und zu variieren. Dabei lässt sich aus der Rotationsgeschwindigkeit f die Winkelgeschwindigkeit ω der Elektrode nach Gleichung 11 berechnen.

$$\omega = 2 \pi f \quad (11)$$

Die rotierende Elektrode wirkt wie eine Pumpe, die die Lösung senkrecht nach oben in Richtung der Scheibe zieht und sie dann nach außen wirft. Die somit erzeugte Strömung innerhalb des Elektrolyten verursacht, dass immer wieder frischer Elektrolyt zur Elektrode gesaugt wird. Der kontrollierte Massentransport des sauerstoffgesättigten Elektrolyten zur Elektrode führt zu einer stationären Konzentrationsverteilung an der Elektrode. Dabei sorgt die laminare Konvektion des Elektrolyten, welche parallel zur Elektrodenfläche ist, zur Ausbildung einer Nernstschen Diffusionsschicht, deren Stofftransport nur über Diffusion erfolgt. Die Diffusionsschichtdicke δ_N wird nach Gleichung 12 berechnet und ist abhängig von der Winkelgeschwindigkeit ω , der kinematischen Viskosität ν des Elektrolyten und dem Diffusionskoeffizient D von Sauerstoff.

$$\delta_N = 1.61 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (12)$$

Mithilfe der Rotationsgeschwindigkeit kann die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht und somit die Verarmungszone vor der Elektrode reguliert werden. Dabei nimmt mit steigender Winkelgeschwindigkeit die Diffusionsschichtdicke stetig ab. Bei Rotationsgeschwindigkeiten von 100 - 4000 U min⁻¹ in wässrigen Lösungen, beträgt δ_N ungefähr 5 - 50 μm .

Abbildung 13 zeigt exemplarisch eine solche LSV-Kurve für einen rußgeträgerten Platinkatalysator bei 1600 U min⁻¹.

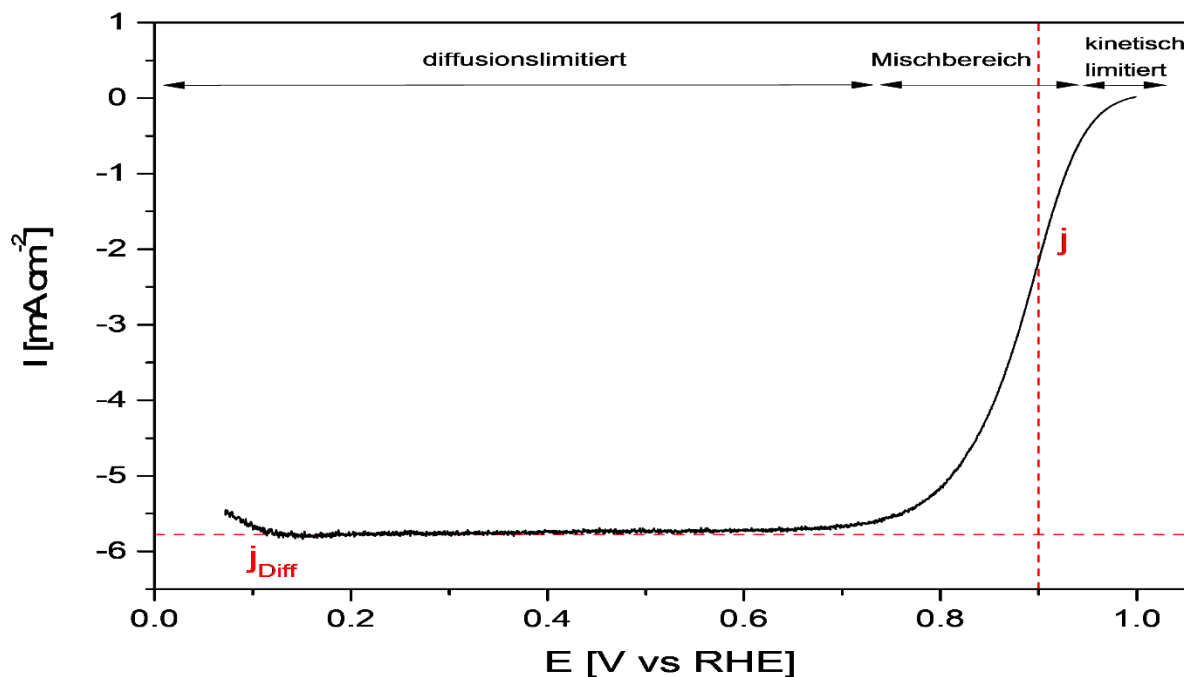


Abbildung 13: LSV von 20 Gew.-% Pt/C in 0.1 M HClO₄ mit einer Drehzahl von 1600 U/min und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s in O₂.

Die Messkurve lässt sich in drei charakteristische Bereiche gliedern, die durch die Kinetik der Sauerstoffreduktion und den Massentransport vorgegeben sind. Im ersten Bereich zwischen 1.0 - 0.9 V vs. RHE ist die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion maßgebend, wobei die Reaktion unabhängig vom Massentransport ist. Im Übergangs- oder auch Mischbereich genannt (0.9 - 0.7 V vs. RHE) gewinnt die Diffusion von Sauerstoff durch die Nernstsche Diffusionsschicht immer mehr an Bedeutung, da mehr Sauerstoff an der Elektrode umgesetzt wird. Folglich kommt es zu einer Art Überlagerung von kinetischen und diffusionskontrollierten Anteilen. Im dritten und letzten Bereich (0.7 - 0.1 V vs. RHE) wird die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch die Diffusion bestimmt, wobei es zur Ausbildung eines

Plateaus kommt. Die Diffusionsgrenzstromdichte j_{diff} ist abhängig von der Dicke der Diffusionsschicht, der Anzahl der übertragenen Elektronen sowie von diversen Elektrolyteigenschaften. Zu diesen Eigenschaften gehören die kinematische Zähigkeit ν , der Diffusionskoeffizient D und die Sättigungskonzentration c_0 von Sauerstoff im Elektrolyten. Dieser Zusammenhang wird durch die folgende Koutecky-Levich-Gleichung (KL) beschrieben.

$$j_{diff} = 0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} c_0 \omega^{1/2} \quad (13)$$

Der gemessene Gesamtstrom setzt sich gemäß Gleichung 14 aus einem kinetischen und einem diffusionskontrollierten Anteil zusammen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird der Strom auf die geometrische Elektrodenfläche (A_{geo}) bezogen und als Stromdichte j angegeben.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{kin}} + \frac{1}{j_{diff}} \quad (14)$$

Der kinetische Strom beschreibt den Ladungsdurchtritt der Elektronen vom Elektrolyten zur Elektrode oder umgekehrt. Er ist somit essentiell, um Aussagen über die Aktivität eines Katalysators für die Sauerstoffreduktion treffen zu können. Da der kinetische Anteil nicht direkt aus den Messungen erhalten werden kann, muss dieser aus dem Gesamtstrom ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Grenzstromdichte mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit steigt. In einem sogenannten Koutecky-Levich-Plot wird die inverse Stromdichte ($\frac{1}{j}$) eines bestimmten Potentialwertes im diffusionskontrollierten Bereich gegen den Kehrwert der Wurzel der entsprechenden Winkelgeschwindigkeit ($\omega^{-1/2}$) aufgetragen. Dabei entspricht die Gesamtstromdichte im Plateaubereich in etwa der Diffusionsgrenzstromdichte, da der kinetische Anteil hier vernachlässigbar ist. Die Koutecky-Levich-Auftragung liefert eine Gerade, aus deren Steigung die Anzahl der übertragenen Elektronen (2 oder 4 Elektronen-Mechanismus) und aus dem Ordinatenabschnitt der kinetische Strom i_{kin} bestimmt werden kann.

2.1.4 Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle Testsystem

Um die Leistung einer Brennstoffzelle zu bestimmen, wird als Standardverfahren zunächst die Aufnahme einer Polarisationskurve durchgeführt. Dabei dominieren bei unterschiedlichen Stromdichten jeweils andere Überspannungen/Verluste, die mithilfe einer 2-Elektroden-Anordnung bestimmt werden. Die Anode fungiert hierbei als GE/RE und die Kathode als AE. In Abbildung 14 ist eine solche Stromdichte-Spannungskennlinie mit der charakteristischen Unterteilung in drei Bereiche dargestellt.

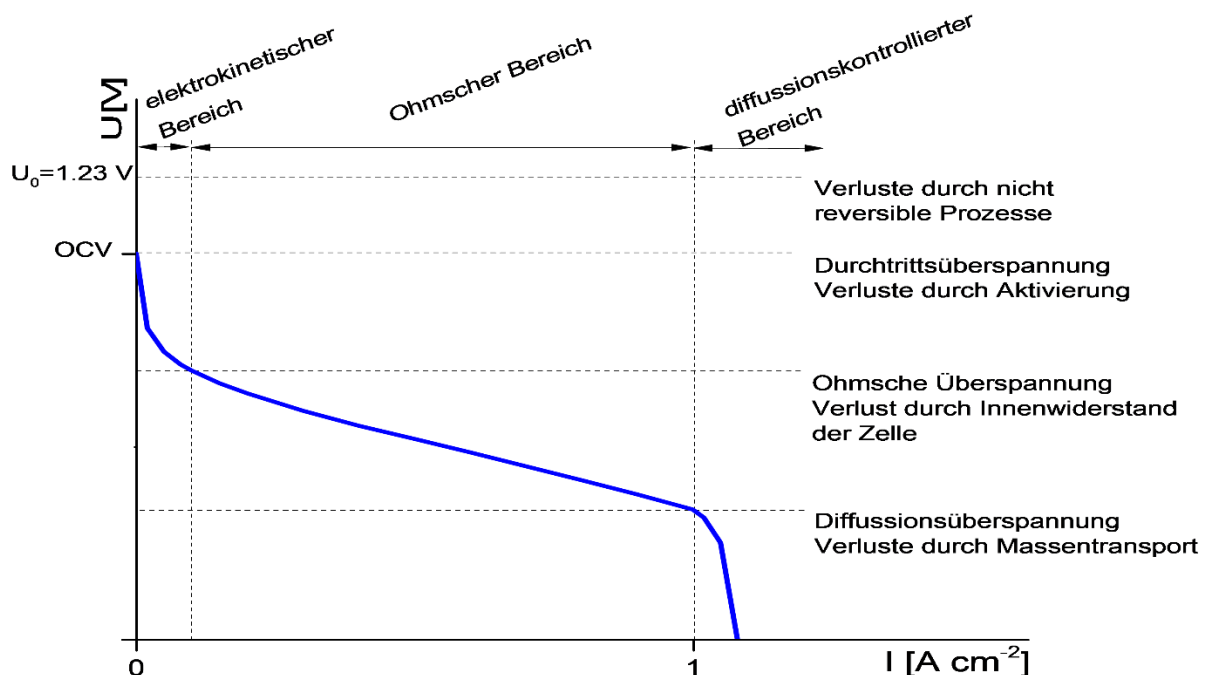


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Polarisationskennlinie einer Brennstoffzelle mit den vorliegenden Überspannungen und Verlustmechanismen.

Bei einer idealen Brennstoffzelle mit vollständiger Reversibilität aller ablaufenden Reaktionen beträgt die theoretisch mögliche Zellspannung 1.23 V. Da jedoch bereits die Ruhespannung (OCV) im stromlosen Zustand wenige hundert Millivolt unterhalb dieses Wertes liegt, ist auf irreversible Prozesse während des realen Zellbetriebs zu schließen. So können beispielsweise kleine Mengen der Reaktanden durch die Membran diffundieren, was zur Bildung eines Mischpotentials führt. Dieser Übergangsstromeffekt (cross-over) wird aufgrund des wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten von der Wasserstoffdiffusion dominiert, wobei die Sauerstoffdiffusion eine untergeordnete Rolle spielt. Zusätzliche Beiträge zur Bildung von

Mischpotentialen liefern mögliche Fehlstellen in der Membran. Die daraus resultierenden elektrischen Kurzschlussströme führen zu lokalen hot-spots, welche die Membran irreversibel bis zum unmittelbaren Produktversagen schädigen. Des Weiteren können mit zunehmendem Lebensalter Degradationseffekte wie pinhole-Bildung oder Kohlenstoffkorrosion merkliche Spannungsverluste verursachen. Wird die Stromdichte leicht erhöht, so zeigt die Polarisationskurve zunächst das charakteristische nichtlineare Abfallen der Zellspannung. Die für den gesamten Kurvenverlauf verantwortlichen Verlustbeiträge werden im Folgenden erläutert.

Im Bereich niedriger Stromdichten ($1 - 100 \text{ mA cm}^{-2}$) ist ein starker Spannungsverlust zu beobachten. Dieser Bereich, der als elektrokinetischer Bereich bekannt ist, wird von der Durchtrittsüberspannung dominiert. Die hier auftretenden Aktivierungsverluste werden durch die Kinetik der Halbzellenreaktionen und somit durch die Aktivität des Katalysators bestimmt. Dabei können die Spannungsverluste als Aktivierungsenergie verstanden werden, die notwendig ist um den Durchtritt von Ladungsträgern durch die Doppelschicht an den Phasengrenzflächen zwischen Elektrolyt und Edelmetallkatalysator zu ermöglichen. Hierbei zeigt die im Vergleich zur HOR höhere Aktivierungsenergie für die ORR, dass der Spannungsabfall hauptsächlich von der Kathodenreaktion abhängig ist.

Im zweiten, ohmschen Bereich der Kennlinie besitzen die Innenwiderstände der Brennstoffzelle den größten Einfluss auf die Verluste der Zellspannung. Der Hauptteil dieser Verluste wird innerhalb der MEA maßgeblich von der protonischen Leitfähigkeit des Polymerelektrolyten und der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden bzw. des Trägermaterials verursacht. Dabei folgt die Kennlinie in diesem Bereich einem nahezu linearen Verlauf, dessen Abhängigkeit über das ohmsche Gesetz beschrieben wird.

Der dritte Bereich der Polarisationskurve wird als diffusionskontrollierter Bereich bezeichnet und weist einen weiteren starken Potentialverlust auf. Bei hohen Stromdichten tritt die Diffusionsüberspannung als dominierender Verlustmechanismus auf. Aufgrund der großen Stoffumsetzung bei hohen Stromdichten können die Reaktanden nicht mehr in ausreichender Menge der Elektrode zugeführt werden, so dass der Nachschub an Brennstoff zum limitierenden Faktor wird. Infolgedessen kommt es zu einer Verarmung von Reaktionsgasen an den aktiven Zentren des Katalysators. Da die Ursache dieser Verarmung ein nicht

ausreichender Stofftransport von Edukten ist, wird auch von einer Massentransportlimitierung gesprochen.

2.2 Strukturelle Charakterisierung

2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie / Transmissionselektronenmikroskopie

Eine der gängigsten Abbildungsmethoden zur Bestimmung der Morphologie und des Faserdurchmessers bei kohlenstoffhaltigen Fasermaterialien stellt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dar. Beide Faktoren sind entscheidend für die Eignung der Fasern als Elektrodenmaterialien, da sie maßgeblich die spezifische Oberfläche bestimmen. Zu diesem Zweck wird ein Elektronenstrahl zeilenförmig über die zu untersuchende Probe gerastert und die durch Wechselwirkung zwischen Elektrode und Probe entstehenden Signale detektiert. Dabei liegt die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls typischerweise zwischen 200 V - 50 kV. Je nach Signalart lassen sich Bilder mit einem unterschiedlichen Kontrast generieren. Die bei dem Sekundärelektronenkontrast detektierten Elektronen entstehen, indem Primärelektronen auf die Probe geschossen und dabei Sekundärelektronen (SE) herausgelöst werden. Diese aus dem oberflächennahen Bereich stammenden Elektronen besitzen lediglich geringe Energien, deren Intensität die Topographie mit einer Auflösung im einstelligen Nanobereich wiedergibt. Die zurückgestreuten Primärelektronen (BSE) werden von einem Detektor erfasst und zu einem Rückstreuelektronenbild zusammengefasst. Die Intensität der detektierten BSE ist abhängig von der Beschleunigungsspannung, der Proben-topographie sowie von der Ordnungszahl des Elements, welches als Streuzentrum dient. Somit enthält das Rückstreuelektronenbild einen Materialkontrast, welcher Rückschlüsse auf die Ordnungszahl der enthaltenen Elemente zulässt und schwere Atome heller erscheinen lässt.

Für die Messungen der in dieser Arbeit untersuchten kohlenstoffhaltigen Fasermaterialien wurde ein ultra-hoch aufgelöstes REM (HITACHI UHR FE-SEM SU8030) mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet. Hierbei wurden zur Untersuchung der Morphologie bzw. deren Änderung während des Karbonisierungs- und Aktivierungsprozesses jeweils mehrere REM-Aufnahmen der Probe aufgenommen. Die erhaltenen 2D-Abbildungen der Fasern wurden ausschließlich im SE-Modus aufgezeichnet, welcher neben dem Kontrast ein Indiz auf die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe liefert. Um die besagte

Leitfähigkeit zu erhöhen, wurden die Fasern mithilfe eines Kohlenstoffklebebands an einem Probenhalter befestigt. Somit wurde ein unerwünschtes Aufladen und Bewegen der Fasern reduziert und Übersichtsaufnahmen in einem Bereich von 5.000 - 10.000 facher Vergrößerung erhalten. 100.000 fache Detailvergrößerungen dienten dazu, die durch Wärmebehandlung hervorgerufenen Veränderungen sichtbar zu machen.

Ergänzend zum REM wurde eine weitere mikroskopische Methode zur Strukturbestimmung verwendet. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert Elektronen, die durch 5 - 30 nm dünne Proben geschossen werden und dabei eine deutlich höhere Strukturauflösung bis hin zu einigen Angström ermöglicht. Die maximale theoretische Auflösung d kann durch folgende Gleichung bestimmt werden:

$$d = \frac{\lambda}{2 NA} \quad (15)$$

Die TEM-Aufnahmen entstehen, indem der Elektronenstrahl mittels eines Kondensor-Linsensystems auf eine Probe fokussiert wird. Da die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen bei steigender Ordnungszahl (Z) zunimmt, kann ein guter Kontrast zwischen den schweren Platinanopartikeln ($Z= 78$) und dem leichten Kohlenstoffträger ($Z= 6$) beobachtet werden. TEM-Aufnahmen stellen ein gängiges Verfahren der direkten Visualisierung von Nanopartikeln dar, so dass das Bestimmen der mittleren Partikelgröße, ihrer Form, Anordnung und der Partikelgrößenverteilung ermöglicht wird. Die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit erfolgten an einem CM20 Gerät der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, welches mit einer LaB_6 Kathode ausgestattet ist. Dabei wurde eine kleine Menge der zu untersuchenden Probe gemörsert, in Alkohol dispergiert und auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Lacey Grid aufgetropft. Hierdurch wird ermöglicht, dass einzelne Teile der zu untersuchenden Probe frei auf dem Kohlenstoffnetz liegen, um problemlos vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden zu können.

2.2.2 Raman-Spektroskopie

In der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung von monochromatischem Licht an einem Material untersucht. Sie zählt zu den vibrationsspektroskopischen Techniken und ist empfindlich gegenüber symmetrisch kovalenten Bindungen mit geringem oder keinem natürlichen Dipolmoment, was sie für die Untersuchung von Materialien auf Graphitbasis ideal macht. Die monochromatische Strahlung wird üblicherweise mit einem Laser erzeugt. Diese Laserquelle wird zum Bestrahlen einer Probe verwendet und erzeugt Raman-gestreutes Licht, das von einer CCD-Kamera erfasst wird. Raman-Streuung tritt auf, wenn einfallendes Licht mit molekularen Schwingungen wechselwirkt. Ein geringer Teil dieser Streuung wird in einem inelastischen Prozess erzeugt, bei dem Photonen einen Teil ihrer Energie mit molekularen Schwingungen der Probe austauschen. Dabei enthält das von der Probe emittierte Spektrum nicht nur die Frequenz des eingestrahnten Lichts, die so genannte Rayleigh Strahlung, sondern auch Frequenzen unter- und oberhalb davon (Stokes und Anti-Stokes Linien).

In dieser Arbeit wurde mithilfe der Raman-Spektroskopie der Graphitisierungsgrad sowie die Defektdichte kohlenstoffhaltiger Proben untersucht. Dabei besitzt diese oberflächensensitive Methode eine Informationstiefe von ca. 50 nm. Kohlenstoffverbindungen können zu verschiedenen Teilen aus geordneten oder ungeordneten Strukturelementen bestehen. Der Graphitisierungsgrad beschreibt hierbei den Anteil einer geordneten Kristallstruktur. Je größer der Anteil der geordneten Graphitstruktur innerhalb der Probe ist, desto weiter fortgeschritten ist der Umwandlungsprozess der thermischen Aufarbeitung. Dabei liefert der Graphitanteil im Raman-Spektrum einen sogenannten G-Peak (Graphen ähnliche Struktur) bei 1580 cm^{-1} , während der ungeordnete Anteil eine starke Bande bei 1350 cm^{-1} (D-Peak, Diamant ähnliche Struktur) aufzeigt. Die D- und G-Modifikationen erster Ordnung der kohlenstoffhaltigen Materialien lassen sich auf der Grundlage von Gauß- und Lorentz-Linienformen in fünf Banden einteilen, welche in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

Tabelle 3: Erste Ordnung der Ramanbanden von graphitischen Materialien.

Bande		Ramanshift [cm ⁻¹]	Profilstruktur des Fits
G	1580	Ideales graphitisches Gitter	G
D₁	1350	Gestörtes graphitisches Gitter (Kanten, Versetzungen)	L
D₂	1610	Gestörtes graphitisches Gitter (Oberfläche)	G
D₃	1520	Amorpher Kohlenstoff	G
D₄	1200	Gestörtes graphitisches Gitter (Polyene, ionische Verunreinigungen)	G

Dem G-Band werden "in-plane" Kohlenstoffe zugeordnet, die in der hexagonalen Schicht stark gekoppelt sind und einem idealen Schwingungsmodus des graphitischen Gitters mit E_{2g}-Symmetrie entsprechen. Die anderen vier Peaks repräsentieren die D-Banden in den Spektren. Hierbei werden D₁ und D₂ eine Störung in der Struktur zugeordnet, während D₃ einer amorphen sp²-Bindung angehört. Der D₄-Bande mit sp²-sp³-Bindungen bzw. C-C- und C=C-Streckschwingungen werden polyenartiger Strukturen zugeordnet. Ein Indiz für den Graphitisierungsgrad der zu untersuchenden Probe liefert das Intensitätsverhältnis dieser beiden Peaks, die durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (16)$$

Dieses Verhältnis charakterisiert die vorhandenen Störungen innerhalb der Probe und ist ein Maß für die Anzahl der ungeordneten (D) und geordneten (G) C-Atome. Es ist bekannt, dass der R-Wert sowohl vom Grad der Graphitisierung als auch von der Ausrichtung der graphitischen Ebenen abhängt. Dieses Verhältnis nimmt ab, wenn die Menge der Defekte verringert oder die Menge der graphitierten Strukturen erhöht wird. Hierbei gilt, dass der Anteil an graphitischem Kohlenstoff mit steigender Graphitierungstemperatur zunimmt.

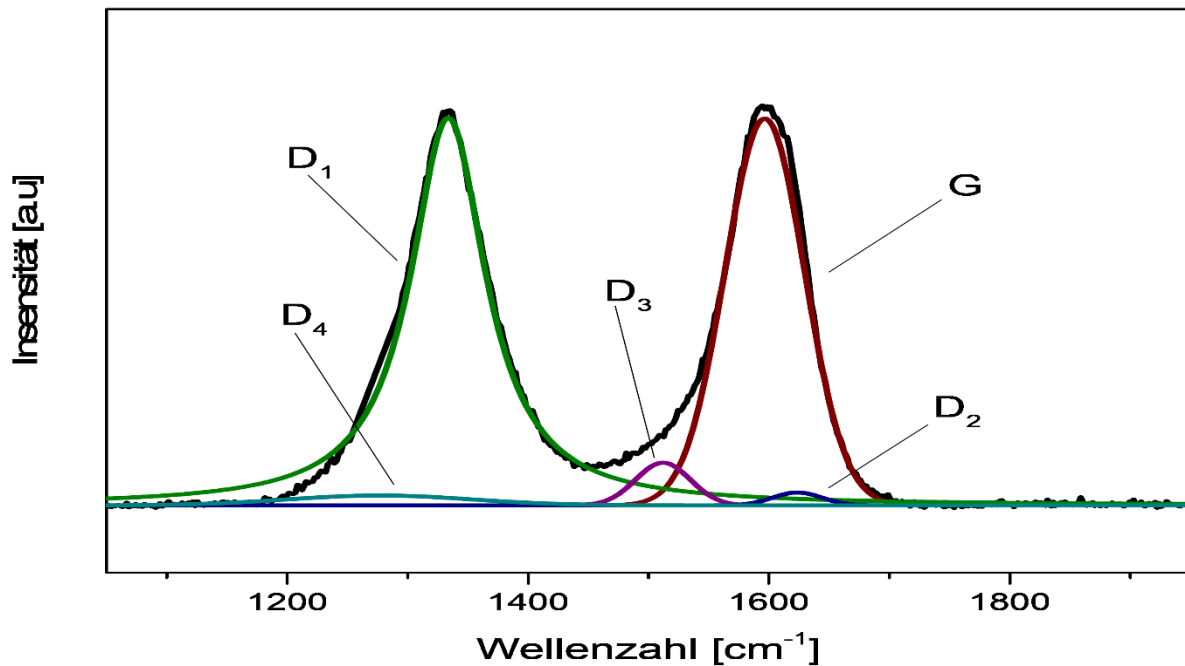


Abbildung 15: Raman-Spektren der auf 1400 °C erhitzten CNF mit fünf Peaks der D- und G-Modi.

Abbildung 15 zeigt exemplarisch ein solches Raman-Spektrum von Kohlenstoffnanofasern bei einer Kalzinierungstemperatur von 1400 °C. Hierzu wurde die D- und G-Region genauer untersucht und die Kurven durch fünf Peaks angepasst.

2.2.3 Röntgendiffraktion

Die Methode der Röntgendiffraktometrie (XRD) beruht auf dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen kristalliner Materialien. Diese zerstörungsfreie Methode erlaubt die Ermittlung der Gitterparameter kristalliner Phasen einer Probe. Dabei kann die Probe als Einkristall, Polykristall oder Pulver, bestehend aus zufällig angeordneten Kristalliten vorliegen. Informationen der zu untersuchenden Proben können durch eine Phasenanalyse, Kristallstrukturbestimmung oder Partikelgrößenbestimmung, welche das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit ist, gewonnen werden.

Grundlage der Röntgenbeugung ist die regelmäßige Anordnung der Atome und ihr Abstand zueinander in einer kristallinen Probe. Dieser befindet sich in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlung von 0.01 - 10 nm, wodurch die Röntgenstrahlen an den

Gitterebenen des Kristalls gebeugt werden. Sofern ein Kristall vorliegt und die Atomrümpfe bzw. die Elektronenverteilung translationssymmetrisch angeordnet sind, kommt es zur Interferenz der gestreuten Strahlung. Durch destruktive Interferenz löschen sich dabei die Strahlen gegenseitig nahezu überall aus. Lediglich bestimmte Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebene führen zu konstruktiver Interferenz, bei denen scharfe Intensitätsmaxima, die sogenannten Reflexe, auftreten. Die mithilfe eines Detektors gemessene Intensität I wird gegen den Winkel θ aufgetragen, so dass ein Diffraktogramm erhalten wird, dessen Reflexe Auskunft über den Netzebenen-Abstand liefern. Im Jahre 1912 lieferte W. Bragg einen einfachen Erklärungsansatz der Röntgenbeugung an Kristallgittern. Demnach trifft der einfallende Strahl auf eine Netzebene und wird an dieser reflektiert. Dabei sind die Winkel zwischen ein- bzw. ausfallendem Strahl sowie der Netzebene gleich und werden als θ bezeichnet. Anschließend trifft ein weiterer Strahl in diesem Winkel auf eine zweite, tiefer liegende Netzebene im Abstand d und wird ebenfalls reflektiert. Nach Gleichung 17 hat sich bis auf den Ort der Reflexion ein Gangunterschied bzw. Wegdifferenz von Δs_1 zwischen den beiden einfallenden Strahlen ergeben. Dieser wird nach der Reflexion um einen weiteren Gangunterschied Δs_2 ergänzt. Die beiden Strahlen treffen an einem weit entfernt liegenden Detektor aufeinander, wo es zu einer konstruktiven Interferenz kommt (Abstand Detektor Probe $l \gg d$). Dabei gilt, dass der Gesamtgangunterschied Δs ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist. Geometrische Überlegungen führen zu Gleichung 18 aus deren Kombination die Bragg'sche Gleichung erhalten wird.

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 = n \cdot \lambda \quad (17)$$

$$\Delta s_1 = \Delta s_2 = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (18)$$

$$n \cdot \lambda = \Delta s_2 = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (19)$$

Diese Gleichung gibt trotz der einfachen Überlegungen an lediglich zwei Netzebenen, die exakte Lage der Reflexe bei einer bekannten Gitterkonstanten und Wellenlänge wieder. Die in dieser Arbeit verwendeten Messproben wurden einer Volldatenverfeinerung unterzogen, welche das gesamte Diffraktogramm anpasst. Eine solche Analyse wird als Rietveld-Verfeinerung bezeichnet und ermöglicht quantitative Aussagen über die Phasen der

gemessenen Probe sowie die genaue Bestimmung der Partikelgrößen. Dabei kann mithilfe des Korrelationsfators Y , welcher das Profil der Reflexe der berechneten Funktion bestimmt, die Partikelgröße D einer Phase nach Gleichung 20 berechnet werden, wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung darstellt.

$$D [\text{\AA}] = \frac{360 \cdot \lambda}{Y \cdot \pi^2} \quad (20)$$

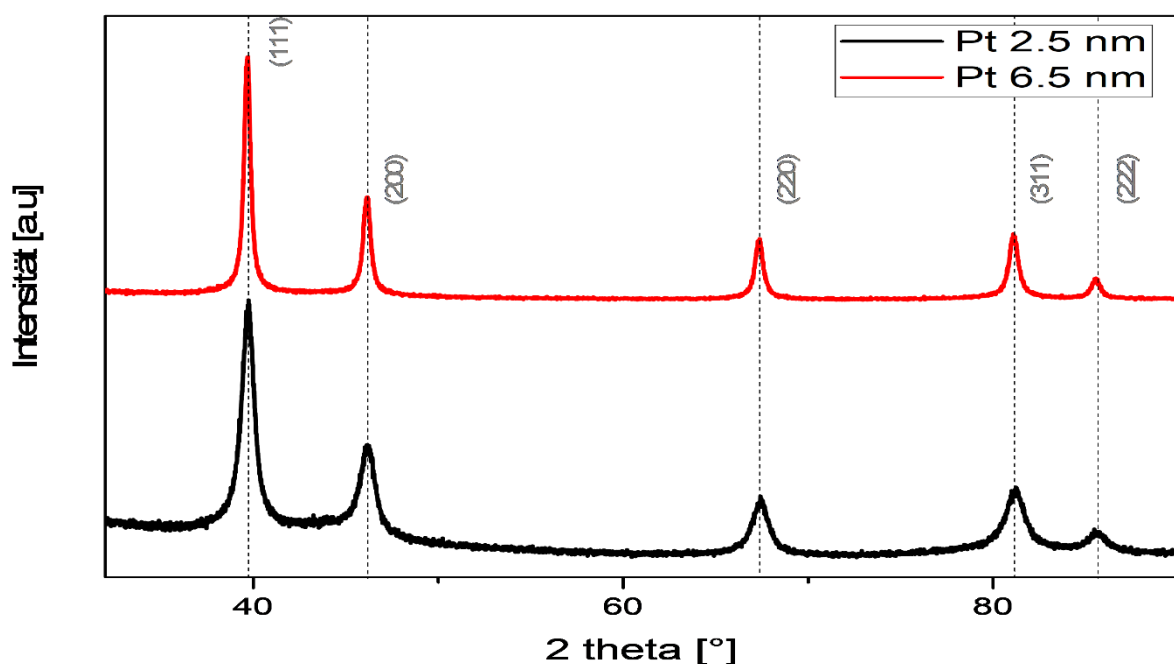


Abbildung 16: Pulverdiffraktogramme von Pt/C mit unterschiedlichen Pt-Partikelgrößen.

Ein repräsentatives Pulverdiffraktogramm der in dieser Arbeit untersuchten Proben mit unterschiedlichen Partikelgrößen ist in Abbildung 16 dargestellt. Alle auftretenden Reflexe können der Platinphase $Fm3m$ zugeordnet werden. Diese ermöglichen eine qualitative Erfassung des Materials, wobei die Form der Reflexe Informationen über die Kristallinität und Partikelgröße liefert. Diese Korrelation zwischen der Partikelgröße und der Reflexbreite kann mithilfe einer einfachen Faustregel beschrieben werden. Dabei gilt: je breiter der Reflex ist, desto kleiner sind die vorhandenen Partikel und umgekehrt, wobei kleinere homogen verteilte Partikel für die Anwendungen in der HT-PEMFC erstrebenswert sind.

3. Diskussion der in dieser Arbeit enthaltenen wissenschaftlichen Artikel

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt und wurden in zwei wissenschaftlichen Artikeln zusammengefasst. Unter 3.1 wird eine alternative Möglichkeit zur Modifizierung kommerzieller Katalysatoren durch die Verwendung von organischen Additiven aufgezeigt. Dabei wird unter Einsatz von CV- und LSV-Messungen die Wirkung der Additive auf das Onsetpotential, den Grenzstrom und die Anzahl der übertragenen Elektronen überprüft. Die Herstellung von porösen Kohlenstoffnanofasern als Elektrodenmaterial und ihr Vergleich mit kommerziellen Katalysatoren werden im Unterkapitel 3.2 erörtert. Mittels ko-axialem Elektroschmelzverfahren wird eine integrierte GDE-GDL erzeugt, die es zukünftig ermöglichen würde, auf die Gasdiffusionslage zu verzichten.

3.1 Publikation 1: Organic Additives to Improve Catalyst Performance for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

3.1.1 Motivation

Es ist bekannt, dass die Leistung von Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen maßgeblich unter zwei Faktoren leidet. Diese sind zum einen die geringe Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyten und zum anderen die Vergiftung von katalytisch aktiven Platinzentren mit Phosphorsäure. Diverse Studien zeigten, dass durch Zugabe verschiedener Additive, die entweder dem Elektrolyten zugesetzt oder direkt an die Katalysatoroberfläche gebunden wurden, eine Verbesserung der ORR erzielt werden kann. In dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dieter Lentz (AC) neue organische Additive entwickelt, die verschiedene Funktionalitäten aufweisen. Dabei war es möglich, durch Oberflächenmodifizierung eine π - π -Stapelung der kommerziell verwendeten Kohlenstoffträgermaterialien sowie variabel substituierbare Funktionalitäten für die Wechselwirkung mit den Platin-Nanopartikeln zu entwickeln.

3.1.2 Beschreibung und Neuheit

Um die PA-Vergiftung in HT-PEM-Brennstoffzellen zu verringern, wurde ein neuer Ansatz verfolgt, indem die organischen Additive $\text{FI}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ und FICO_2Me synthetisiert und vollständig charakterisiert wurden. (Arbeiten M. Zeyat, AG Lentz, FUB) Das hierbei verwendete PAK-Fluoranthren besteht aus einer Naphthalineinheit, welche über einen fünfgliedrigen Ring mit einer Benzoleinheit kondensiert ist. Das Fluoranthren-Gerüst kann über π - π -Stapelung mit dem Kohlenstoff wechselwirken, während die funktionellen Gruppen mit den auf dem Träger verankerten Pt-Partikeln wechselwirken. Die Adsorption auf der Pt-Oberfläche erfolgte entweder durch Eintauchen in eine 0.13 mM THF-Lösung oder durch Einarbeiten in die Katalysatortinte, wodurch die genaue Kontrolle der Additivmenge erleichtert wurde. Die elektrochemische Charakterisierung der Additive erfolgte mittels Zyklovoltammetrie und Linear-Sweep-Voltammetrie, um den Einfluss der PA auf das Onsetpotential, den Grenzstrom und die Anzahl der übertragenen Elektronen zu untersuchen. (Arbeiten Ö. Delikaya, AG Roth, FUB) Deckschicht-Voltammogramme bei verschiedenen PA-Konzentrationen zeigten, dass die Additive die aktiven Pt-Zentren nur vernachlässigbar blockieren, aber nicht verhindern können, dass die überschüssige PA mit den OH-Adsorbaten um freie elektrokatalytisch aktive Plätze konkurriert. In der elektrochemischen Halbzellentestung wurde hingegen beobachtet, dass die Additive die aktiven Pt-Zentren zumindest teilweise bedecken und somit nur bei hohen PA-Konzentrationen ihre positive Wirkung auf die ORR beurteilt werden kann. Die durchgeführten LSV-Messungen zeigen nur eine geringe Auswirkung auf das Onsetpotential, was sich in einer Tendenz zur PA-Vergiftung niederschlägt, die nicht signifikant verringert zu sein scheint. Die additivmodifizierte Pt-Oberfläche (insbesondere das $\text{FI}(\text{CH}_2\text{OH})_2$) zeigte jedoch einen starken Anstieg des gemessenen Grenzstroms im Vergleich zum Pt/C-Referenzsystem. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt, wenn die Elektrode durch einen Tauchprozess hergestellt wird, als durch Einarbeiten des Additivs in die Tinte. Die Ergebnisse der KL-Analyse lieferten zwar, dass mit zunehmender PA-Zugabe die Anzahl der übertragenen Elektronen abnimmt, jedoch ist dieser Effekt für die Additive bei hohen PA-Konzentrationen weniger stark ausgeprägt, als für den kommerziellen Pt/C-Katalysator. Es wird davon ausgegangen, dass das beobachtete Verhalten auf einer erhöhten Sauerstofflöslichkeit an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche beruht, die durch die organischen Additive auf der Pt-Oberfläche bereitgestellt wird. Zur Prüfung unserer

Annahme wurden zusätzliche CA-Messungen durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass die additivmodifizierten Katalysatoren den Strom mit und ohne Zusatz von PA deutlich länger als die Pt/C-Referenz aufrechterhalten konnten. Die Überwindung der Diffusionsbarriere an der Grenzfläche würde den positiven Effekt der Additive auf die Elektrodenschicht und damit auf den ORR erklären, da diese Additive auch die Dielektrizitätskonstante an der Grenzfläche beeinflussen. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse der organischen Additive wurden Brennstoffzellentests durchgeführt. In Messungen, die nicht in dieser Publikation dargestellt sind, wurde dabei ebenfalls eine Verbesserung der U-I-Kurven beobachtet.

3.1.3 Beitrag

Ö.Delikaya: Gemeinsame Idee, elektrochemische Charakterisierung, Schreiben, Auswerten und Diskussion der Ergebnisse sowie deren Veröffentlichung.

3.2 Publikation 2: Porous electrospun carbon nanofibers network as an integrated electrode@gas diffusion layer for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells

3.2.1 Motivation

Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen leiden unter anderem an der geringen Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit von Sauerstoff in konzentrierter Phosphorsäure, über die unter anderem von Gojković et al. berichtet wurde¹³⁷. Um die Einschränkungen des Sauerstofftransports in HT-PEMFC-Elektroden zu verringern, wurde in dieser Arbeit der klassische Aufbau von Vollzellen bestehend aus getrennten GDL- und Elektrodenschichten umgangen, indem eine vollständig elektrogesponnene Gasdiffusionselektrode mit integrierter Gasdiffusionslage hergestellt wurde. Unser innovatives GDE@GDL-Konzept ermöglicht es auf die Verwendung von zusätzlichen GDL-Schichten zu verzichten, die aufgrund ihrer Dicken den Gastransport zum Katalysator noch weiter verringern. Als Lösungsansatz wurde das koaxiale Elektrosponnverfahren verwendet, um poröse Kern-Schale-Fasern mit großer Oberfläche in hohem Maßstab zu generieren, die anschließend mit Pt-Nanopartikeln dekoriert wurden.

3.2.2 Beschreibung und Neuheit

Zur Reduzierung der Massentransportbeschränkungen in HT-PEM-Brennstoffzellen wurde ein neues Konzept verfolgt, indem eine elektrogesponnene Gasdiffusionselektrode mit integrierter Gasdiffusionslage synthetisiert und vollständig charakterisiert wurde. Koaxiales Elektrosponnen von zwei phasengetrenten Schalenpolymeren (PAN/PVP) und einer Kernpolymerlösung (PMMA) wurde verwendet, um nach einem anschließenden Karbonisierungsschritt Kohlenstoffnanofasern mit porösen Faseroberflächen zu erzeugen. Während dieses Prozesses wurde PVP zersetzt, PAN in graphitischen Kohlenstoff umgewandelt, während PMMA einen Kohlenstoffkern bildet, der für die mechanische Stabilität verantwortlich ist. Die kleinen Poren in der Kohlenstoffstruktur waren aufgrund der vergrößerten aktiven Oberfläche entscheidend für die gleichmäßige Verteilung der Phosphorsäure, während die insgesamt dünnere Elektrode die Limitierung durch den Sauerstofftransport verringerte. Die mechanisch stabile Struktur ist aufgrund der rauen Oberfläche und höheren Anzahl von Verankerungsstellen für die Dekoration von Pt-Nanopartikeln geeignet. Umfassende strukturelle und spektroskopische Untersuchungen der Kohlenstofffasern zeigten eine homogene Verteilung der Pt-Nanopartikel, wobei keine Agglomeration zu beobachten war. Die elektrochemische Charakterisierung wurde anhand von Zelltests vorgenommen. Dazu wurden Polarisationskurven aufgezeichnet, um die Leistung der elektrogesponnenen GDE mit einer Standardzelle zu vergleichen. Diese ergaben eine 21 % ige Erhöhung der auf den Pt-Gehalt normierten Leistungsdichte für die elektrogesponnene Elektrode. Somit zeigte die auf den Platingehalt normierte Leistungsdichte, dass der katalytische Wirkungsgrad den Wirkungsgrad eines Standard-Elektrodendesigns mit Sprühbeschichtung übersteigt. Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen (EIS) in Verbindung mit einer DRT-Analyse zeigten, dass die Morphologie der GDE@GDL den Sauerstofftransport innerhalb der Elektrode begünstigt. Die größeren Poren der Kohlenstofffasern bieten hier eine bessere Diffusion, die durch günstigere Gastransportwege weiter erleichtert wird, wodurch der Sauerstoff schneller zu den Reaktionsstellen diffundieren kann, ohne erst durch eine dicke Schicht flüssiger Phosphorsäure zu den Platinpartikeln zu gelangen. Die Verringerung der Platinmenge ist aufgrund der günstigeren Elektrodenmorphologie mit weniger Poren im Nanometerbereich und der nicht so starken Diffusionsbegrenzung wie bei herkömmlichen Systemen für zukünftige Elektroden dieses Typs

möglich. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das neuartige Elektrodenkonzept mit porösen Kohlenstoffnanofasern ein vielversprechender Ersatz für herkömmliche Kohlenstoffträger in HT-PEM-Brennstoffzellen sein könnte.

3.2.3 Beitrag

Ö.Delikaya: Idee, experimentelle Arbeit und Synthese, elektrochemische Charakterisierung*, Schreiben, Auswerten und Diskussion der Ergebnisse sowie deren Veröffentlichung.

*Ausgenommen davon sind die am Helmholtz-Institut Ulm (HIU) erfolgten und in der entsprechenden Publikation enthaltenen Brennstoffzellen-Tests und EIS-DRT Analysen.

4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es eine Möglichkeit zu finden die Leistung von modifizierten Kohlenstoffmaterialien, die als Elektrode für HT-PEMFCs verwendet werden, zu verbessern. Dabei wurden die Effekte der Vergiftung von katalytisch aktiven Platinzentren, die schlechte Anbindung der protonenleitenden PA sowie der Sauerstofftransport und die geringe Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyten untersucht. Hierfür wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Der erste Ansatz beinhaltete die nachträgliche Modifizierung eines kommerziell erhältlichen Platin-Katalysators mittels neuartiger organischer Additive. Beim zweiten Ansatz wurde mithilfe des ko-axialen Elektrosplinnverfahrens eine integrierte GDE-GDL aus poröse Kohlenstoff-nanofasern mit großen Oberflächen hergestellt. Diese ermöglicht aufgrund des Verzichts auf zusätzliche GDLs im Brennstoffzellenbetrieb eine erhebliche Kosten- und Gewichtsersparnis.

Die Verwendung von Additiven in HT-PEMFCs wurde bereits von Gruppen wie Zeis et al.¹³⁸,¹³⁹ oder Cuesta et al.¹⁴⁰ gezeigt, jedoch verfolgten wir einen etwas anderen Ansatz, der auf einem großen π -Netzwerk und funktionellen Gruppen basiert. Das verwendete PAK-System verfügt über variabel substituierbare Positionen, um mit den Komponenten der HT-PEM-Brennstoffzelle (d.h Pt-Nanopartikel, Kohlenstoffträger, PA-Elektrolyt) zu interagieren und so ihre Leistung zu verbessern. Im Vergleich zu den Binaphtyladditiven von Song et al.¹⁴¹ wurden Fluoranthren-Additive mit einem größeren π -Netzwerk und somit besseren π - π -Stapelwechselwirkungen mit der Kohlenstoffoberfläche unter Beibehaltung ihrer Planarität verwendet. Diese Anordnung ist für eine gute Elektronen- und Protonenleitfähigkeit sehr wünschenswert. Deckschicht-Voltammogramme der organisch modifizierten Oberflächen bei verschiedenen PA-Konzentrationen deuteten auf eine geringfügige Vergiftung der aktiven Pt-Zentren hin. Die Additive waren nicht in der Lage dem Konkurrieren der überschüssigen PA mit den OH-Adsorbaten um freie aktive Stellen entgegenzuwirken. Rotierende Scheibenelektrode Messungen zeigten, dass die Zugabe von PA das Startpotential stark beeinflusst und dass dieser Effekt durch unsere zugegebenen organischen Additive nicht gemindert werden kann, wohingegen ein starker Anstieg des gemessenen Grenzstroms im Vergleich zum Pt/C-Referenzsystem zu beobachten war. Chronoamperometrische Messungen untermauerten unsere Vermutung, dass dies mit einem erhöhten Sauerstofftransport zu den

Reaktionsstellen korreliert, jedoch sollten künftig detaillierte O_2 -Löslichkeitsmessungen bei unterschiedlichen O_2 -Konzentrationen durchgeführt werden. Diese Messreihen würden ein besseres Verständnis zur Optimierung der PA-Vergiftungsproblematik für künftige Elektroden dieses Typs liefern. Zusätzliche Messungen an einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode und Detektion ggf. entstehender Peroxide würden den in den LSV-Messungen beobachteten Mechanismus der Sauerstoffreduktion überprüfen. Brennstoffzellentests der organischen Additive wiesen eine deutliche Verbesserung im Ohm'schen Bereich der Strom-Spannungskurven auf. Um die dort ablaufenden Prozesse zu analysieren, sollten mithilfe von DRT-Modellsystemen und elektrochemischer Impedanzspektroskopiemessungen die vorherrschenden Mechanismen untersucht werden. Diese Ergebnisse könnten auch zur Verbesserung des elektrokinetischen Bereichs beitragen.

Das Ziel der Reduzierung von Massentransportbeschränkungen in HT-PEM-Brennstoffzellen durch Elektrosponnen einer gesamten Gasdiffusionselektrode mit integrierter Gasdiffusionslage wurde erfolgreich erreicht. Dieses innovative Konzept verwendet keine zusätzlichen GDLs, die aufgrund ihrer Schichtdicken den Gastransport zum Katalysator zusätzlich verringern. Stattdessen wurden unter Verwendung des coaxialen Elektrosponnverfahrens dünne Kohlenstoff-Vliese mit porösen Faseroberflächen erzeugt, die nach einem anschließenden Karbonisierungsschritt mit Pt-Nanopartikeln dekoriert wurden. Dabei begünstigt die raue Oberfläche durch eine höhere Anzahl von Verankerungsstellen die Pt-Abscheidung. Die entstandenen Poren dienten hierbei der besseren Aufnahme und Verteilung der Phosphorsäure. Künftig könnte dieser Schritt durch die Wahl höherer Temperaturen um hohle CNF erweitert werden. Die während des Wärmebehandlungsprozesses entstehenden Hohlräume könnten möglicherweise als Reservoir verwendet werden, wodurch die Phosphorsäureverteilung und -speicherkapazität verbessert wird. Interessant wären an dieser Stelle BET und Kontaktwinkel-Messungen zur näheren Untersuchung der Mikroporenkanäle und Hydrobilität. Die so erzielten neuen Erkenntnisse würden es erlauben in Zukunft die Struktur der Elektroden noch gezielter zu beeinflussen um somit die Effizienz und die Pt-Ausnutzung von HT-PEM-Brennstoffzellen weiter zu verbessern.

Vollzelltests der elektrogesponnenen GDE-GDL, bei denen fünf Vliese übereinander geschichtet wurden ($0.6 \text{ mg Pt cm}^{-2}$), zeigten eine 21 % ige Erhöhung der auf den Pt-Gehalt normierten Leistungsdichte im Vergleich zur sprühbeschichteten Referenz (1 mg Pt cm^{-2}). Die anscheinend

geringere elektrische Leitfähigkeit könnte künftig jedoch einen anderen Ansatz erfordern, der das Stapeln der einzelnen elektrogenen Schichten nicht einschließt. Hier besteht Optimierungspotential für zukünftige Entwicklungsarbeiten. Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen in Verbindung mit DRT-Analysen zeigten, dass die Impedanz in der ORR zugeordneten Frequenzbereichen im Vergleich zur Referenzzelle einen Anstieg um 565 % aufweist. Dies wird durch die geringe Platinbeladung der Vliese und die möglicherweise geringe elektrische Leitfähigkeit der geschichteten Vliese verursacht. Ein nächster möglicher Schritt wäre, die Elektrodendicke durch den Einsatz von weniger, aber dafür eventuell höher beladene CNF-Schichten zu optimieren und somit die Pt-Ausnutzung für die ORR weiter zu erhöhen. Die geringere Stofftransportimpedanz, welche sich durch einen kleineren niederfrequenten Bogen als die Referenzzelle auszeichnet, bestätigt die erfolgreiche Reduzierung des Massentransports durch unser GDE@GDL-Konzept. Hierbei ist die Morphologie der GDE von Bedeutung, da sie den Sauerstofftransport innerhalb der Elektrode begünstigt und somit eine bessere Diffusion durch günstigere Gastransportwege bietet. Für zukünftige Forschungsarbeiten könnte die Computersimulation, betreffend den Einfluss von Porengrößenverteilungen, Pt-Partikelgrößen und Elektrodenmorphologie im Allgemeinen, einen entsprechenden Beitrag leisten.

In der Dissertation wurde gezeigt, dass CNF aufgrund ihrer einzigartigen Struktur und vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten auch zukünftig eine Plattform für die Entwicklung neuer Katalysatoren bieten. Daher sollte dieser vielversprechende Ansatz dringend weiterverfolgt werden. Dabei sollte besonders Wert auf die Erforschung des Reaktionsmechanismus und struktureller Faktoren gelegt werden, welche die katalytischen Eigenschaften beeinflussen.

5. Literaturverzeichnis

1. Colella, W.; O'Hayre, R.; Cha, S.-W.; Prinz, F. B., *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley: 2009.
2. Barbir, F., *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press: 2012.
3. Kreuer, K.-D., *Fuel cells: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology*. Springer Science & Business Media: 2012.
4. Chang, Z.; Pu, H.; Wan, D.; Liu, L.; Yuan, J.; Yang, Z., Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94* (8), 1206-1212.
5. Okada, T.; Xie, G.; Meeg, M., Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* **1998**, *43* (14), 2141-2155.
6. Iwai, Y.; Yamanishi, T., Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94* (4), 679-687.
7. Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (15), 6040-6044.
8. Krishnan, P.; Park, J.-S.; Kim, C.-S., Performance of a poly(2,5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide. *Journal of Power Sources* **2006**, *159* (2), 817-823.
9. Kwon, K.; Yoo, D. Y.; Park, J. O., Experimental factors that influence carbon monoxide tolerance of high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (1), 202-206.
10. Baschuk, J. J.; Li, X., Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research* **2001**, *25* (8), 695-713.
11. Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (26), 4896-4915.
12. Asensio, J. A.; Sánchez, E. M.; Gómez-Romero, P., Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (8), 3210-3239.
13. Zhang, J.; Xie, Z.; Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Navessin, T.; Shi, Z.; Song, D.; Wang, H.; Wilkinson, D. P.; Liu, Z.-S.; Holdcroft, S., High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **2006**, *160* (2), 872-891.
14. Wainright, J. S.; Wang, J. T.; Weng, D.; Savinell, R. F.; Litt, M., Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142* (7), L121-L123.
15. Savinell, R. F.; Litt, M. H., Proton conducting polymers used as membranes. Google Patents: 1996.
16. He, Q.; Yang, X.; Chen, W.; Mukerjee, S.; Koel, B.; Chen, S., Influence of phosphate anion adsorption on the kinetics of oxygen electroreduction on low index Pt(hkl) single crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (39), 12544-12555.
17. Hsueh, K. L.; Gonzalez, E. R.; Srinivasan, S., Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: A rotating ring-disc electrode analysis. *Electrochimica Acta* **1983**, *28* (5), 691-697.
18. Tanaka, A.; Adžić, R.; Nikolić, B., Oxygen reduction on single crystal platinum electrodes in phosphoric acid solutions. *Journal of the Serbian Chemical Society* **1999**, *64* (11), 695-705.
19. Liu, Z.; Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Savinell, R. F., Study of the oxygen reduction reaction (ORR) at Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (19), 3914-3923.
20. Qingfeng, L.; Gang, X.; Hjuler, H. A.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J., Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells by a Potential Decay Method. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142* (10), 3250-3256.

21. Yeager, E.; Razaq, M.; Gervasio, D.; Razaq, A.; Tryk, D. *The electrolyte factor in O₂ reduction electrocatalysis*; CASE WESTERN RESERVE UNIV CLEVELAND OH DEPT OF CHEMISTRY: 1993.
22. Zelenay, P.; Scharifker, B. R.; Bockris, J. O. M.; Gervasio, D., A Comparison of the Properties of CF₃SO₃H and H₃PO₄ in Relation to Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, *133* (11), 2262-2267.
23. He, Q.; Shyam, B.; Nishijima, M.; Ramaker, D.; Mukerjee, S., Mitigating Phosphate Anion Poisoning of Cathodic Pt/C Catalysts in Phosphoric Acid Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (10), 4877-4887.
24. Buelte, S. J.; Lewis, D.; Eisman, G., Effects of Phosphoric Acid Concentration on Platinum Catalyst and Phosphoric Acid Hydrogen Pump Performance. *ECS Transactions* **2011**, *41* (1), 1955-1966.
25. Orfanidi, A.; Daletou, M. K.; Sygellou, L.; Neophytides, S. G., The role of phosphoric acid in the anodic electrocatalytic layer in high temperature PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **2013**, *43* (11), 1101-1116.
26. Bose, S.; Kuila, T.; Nguyen, T. X. H.; Kim, N. H.; Lau, K.-t.; Lee, J. H., Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (6), 813-843.
27. Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A., *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. Wiley New York: 2003; Vol. 2.
28. Mader, J.; Xiao, L.; Schmidt, T. J.; Benicewicz, B. C., Polybenzimidazole/Acid Complexes as High-Temperature Membranes. In *Fuel Cells II*, Scherer, G. G., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 63-124.
29. Li, Q.; Jensen, J. O.; Savinell, R. F.; Bjerrum, N. J., High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34* (5), 449-477.
30. Ma, Y.-L.; Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Savinell, R. F., Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151* (1), A8-A16.
31. Prokop, M.; Bystron, T.; Paidar, M.; Bouzek, K., H₃PO₃ electrochemical behaviour on a bulk Pt electrode: adsorption and oxidation kinetics. *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 465-472.
32. Chin, D.-T.; Chang, H. H., On the conductivity of phosphoric acid electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **1989**, *19* (1), 95-99.
33. Gubbins, K. E.; Walker, R. D., The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Electrolytic Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **1965**, *112* (5), 469-471.
34. Gan, F.; Chin, D. T., Determination of diffusivity and solubility of oxygen in phosphoric acid using a transit time on a rotating ring-disc electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, *23* (5), 452-455.
35. Klinedinst, K.; Bett, J. A. S.; Macdonald, J.; Stonehart, P., Oxygen solubility and diffusivity in hot concentrated H₃PO₄. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *57* (3), 281-289.
36. Neyerlin, K. C.; Gu, W.; Jorne, J.; Gasteiger, H. A., Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (7), B631-B635.
37. Song, C.; Zhang, J., Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*, Springer: 2008; pp 89-134.
38. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Leddy, J.; Zoski, C. G., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley New York: 1980; Vol. 2.
39. Katsounaros, I.; Schneider, W. B.; Meier, J. C.; Benedikt, U.; Biedermann, P. U.; Auer, A. A.; Mayrhofer, K. J. J., Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (20), 7384-7391.
40. Anderson, A. B.; Sidik, R. A., Oxygen Electroreduction on FeII and FeIII Coordinated to N₄ Chelates. Reversible Potentials for the Intermediate Steps from Quantum Theory. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (16), 5031-5035.

41. Schneider, A.; Colmenares, L.; Seidel, Y. E.; Jusys, Z.; Wickman, B.; Kasemo, B.; Behm, R. J., Transport effects in the oxygen reduction reaction on nanostructured, planar glassy carbon supported Pt/GC model electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (14), 1931-1943.
42. Dodelet, J.; Zagal, J.; Bedioui, F.; Dodelet, J., N4-macrocyclic metal complexes. *Springer, New York* **2006**, 83-147.
43. Bron, M.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H., Thermogravimetry/Mass Spectrometry Investigations on the Formation of Oxygen Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells on the Basis of Heat-Treated Iron Phenanthroline Complexes. *Fuel Cells* **2002**, *2* (3-4), 137-142.
44. Schulenburg, H.; Stankov, S.; Schünemann, V.; Radnik, J.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H., Catalysts for the Oxygen Reduction from Heat-Treated Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin Chloride: Structure and Stability of Active Sites. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (34), 9034-9041.
45. McLean, G. F.; Niet, T.; Prince-Richard, S.; Djilali, N., An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27* (5), 507-526.
46. Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H., Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (46), 17886-17892.
47. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C., Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* **2010**, *28* (3), 325-347.
48. Li, D.; Xia, Y., Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials* **2004**, *16* (14), 1151-1170.
49. Greiner, A.; Wendorff, J. H., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (30), 5670-5703.
50. Kotek, R., Recent Advances in Polymer Fibers. *Polymer Reviews* **2008**, *48* (2), 221-229.
51. Reneker, D. H.; Yarin, A. L., Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* **2008**, *49* (10), 2387-2425.
52. Agarwal, S.; Wendorff, J. H.; Greiner, A., Chemistry on Electrospun Polymeric Nanofibers: Merely Routine Chemistry or a Real Challenge? *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31* (15), 1317-1331.
53. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B., Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (2), 314-315.
54. Frenot, A.; Chronakis, I. S., Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8* (1), 64-75.
55. Choi, S. W.; Jo, S. M.; Lee, W. S.; Kim, Y.-R., An Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibrous Membrane and Its Battery Applications. *Advanced Materials* **2003**, *15* (23), 2027-2032.
56. Gao, K.; Hu, X.; Dai, C.; Yi, T., Crystal structures of electrospun PVDF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *131* (1), 100-105.
57. Yang, C.; Jia, Z.; Guan, Z.; Wang, L., Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2009**, *189* (1), 716-720.
58. Kayarkatte, M. K.; Delikaya, Ö.; Roth, C., Freestanding Catalyst Layers: A Novel Electrode Fabrication Technique for PEM Fuel Cells via Electrospinning. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (2), 404-411.
59. Cavaliere, S.; Subianto, S.; Savych, I.; Jones, D. J.; Rozière, J., Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (12), 4761-4785.
60. Huang, Z.-M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2003**, *63* (15), 2223-2253.
61. Heikkilä, P.; Harlin, A., Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process. *Express Polymer Letters* **2009**, *3* (7), 437-445.

62. Subbiah, T.; Bhat, G. S.; Tock, R. W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S. S., Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *96* (2), 557-569.
63. Reneker, D. H.; Chun, I., Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, *7* (3), 216-223.
64. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **2001**, *42* (1), 261-272.
65. Moghe, A. K.; Gupta, B. S., Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications. *Polymer Reviews* **2008**, *48* (2), 353-377.
66. Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G., Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Engineering* **2006**, *12* (5), 1197-1211.
67. Doshi, J.; Reneker, D. H., Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics* **1995**, *35* (2), 151-160.
68. Koski, A.; Yim, K.; Shivkumar, S., Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters* **2004**, *58* (3), 493-497.
69. Shenoy, S. L.; Bates, W. D.; Frisch, H. L.; Wnek, G. E., Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. *Polymer* **2005**, *46* (10), 3372-3384.
70. Topuz, F.; Uyar, T., Electrospinning of cyclodextrin functional nanofibers for drug delivery applications. *Pharmaceutics* **2019**, *11* (1), 6.
71. Vellayappan, M. V.; Venugopal, J. R.; Ramakrishna, S.; Ray, S.; Ismail, A. F.; Mandal, M.; Manikandan, A.; Seal, S.; Jaganathan, S. K., Electrospinning applications from diagnosis to treatment of diabetes. *RSC Advances* **2016**, *6* (87), 83638-83655.
72. Hejazi, F.; Mirzadeh, H.; Contessi, N.; Tanzi, M. C.; Faré, S., Novel class of collector in electrospinning device for the fabrication of 3D nanofibrous structure for large defect load-bearing tissue engineering application. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2017**, *105* (5), 1535-1548.
73. Junoh, H.; Jaafar, J.; Mohd Norddin, M. N. A.; Ismail, A. F.; Othman, M. H. D.; Rahman, M. A.; Yusof, N.; Wan Salleh, W. N.; Ilbeygi, H., A Review on the Fabrication of Electrospun Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*, 16.
74. Leach, M. K.; Feng, Z.-Q.; Tuck, S. J.; Corey, J. M., Electrospinning Fundamentals: Optimizing Solution and Apparatus Parameters. *JoVE* **2011**, (47), e2494.
75. Biber, E.; Gündüz, G.; Mavis, B.; Colak, U., Effects of electrospinning process parameters on nanofibers obtained from Nylon 6 and poly (ethylene-n-butyl acrylate-maleic anhydride) elastomer blends using Johnson SB statistical distribution function. *Applied Physics A* **2010**, *99* (2), 477-487.
76. Liu, H.; Mukherjee, S.; Liu, Y.; Ramakrishna, S., Recent studies on electrospinning preparation of patterned, core–shell, and aligned scaffolds. *Journal of Applied Polymer Science* **2018**, *135* (31), 46570.
77. Kim, J.-S.; Reneker, D. H., Polybenzimidazole nanofiber produced by electrospinning. *Polymer Engineering & Science* **1999**, *39* (5), 849-854.
78. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y., Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Nano Letters* **2003**, *3* (8), 1167-1171.
79. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y., Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Advanced Materials* **2004**, *16* (4), 361-366.
80. Beachley, V.; Wen, X., Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (3), 663-668.
81. Huang, C.; Chen, R.; Ke, Q.; Morsi, Y.; Zhang, K.; Mo, X., Electrospun collagen–chitosan–TPU nanofibrous scaffolds for tissue engineered tubular grafts. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *82* (2), 307-315.
82. Sonseca, A.; Peponi, L.; Sahuquillo, O.; Kenny, J. M.; Giménez, E., Electrospinning of biodegradable polylactide/hydroxyapatite nanofibers: Study on the morphology, crystallinity structure and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (10), 2052-2059.

83. Yu, Y.; Gu, L.; Wang, C.; Dhanabalan, A.; van Aken, P. A.; Maier, J., Encapsulation of Sn@carbon Nanoparticles in Bamboo-like Hollow Carbon Nanofibers as an Anode Material in Lithium-Based Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (35), 6485-6489.
84. Yu, J. H.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C., Production of Submicrometer Diameter Fibers by Two-Fluid Electrospinning. *Advanced Materials* **2004**, *16* (17), 1562-1566.
85. Díaz, J. E.; Barrero, A.; Márquez, M.; Loscertales, I. G., Controlled Encapsulation of Hydrophobic Liquids in Hydrophilic Polymer Nanofibers by Co-electrospinning. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16* (16), 2110-2116.
86. Bazilevsky, A. V.; Yarin, A. L.; Megaridis, C. M., Co-electrospinning of Core-Shell Fibers Using a Single-Nozzle Technique. *Langmuir* **2007**, *23* (5), 2311-2314.
87. Lee, J. S.; Kwon, O. S.; Park, S. J.; Park, E. Y.; You, S. A.; Yoon, H.; Jang, J., Fabrication of Ultrafine Metal-Oxide-Decorated Carbon Nanofibers for DMMP Sensor Application. *ACS Nano* **2011**, *5* (10), 7992-8001.
88. Lee, J. S.; Jun, J.; Cho, S.; Kim, W.; Jang, J., Electrospun three-layered polymer nanofiber-based porous carbon nanotubes for high-capacity energy storage. *RSC Advances* **2017**, *7* (1), 201-207.
89. Miao, Y.-E.; Huang, Y.; Zhang, L.; Fan, W.; Lai, F.; Liu, T., Electrospun porous carbon nanofiber@MoS₂ core/sheath fiber membranes as highly flexible and binder-free anodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale* **2015**, *7* (25), 11093-11101.
90. Zhao, T.; Liu, Z.; Nakata, K.; Nishimoto, S.; Murakami, T.; Zhao, Y.; Jiang, L.; Fujishima, A., Multichannel TiO₂ hollow fibers with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (24), 5095-5099.
91. Zhang, X.; Aravindan, V.; Kumar, P. S.; Liu, H.; Sundaramurthy, J.; Ramakrishna, S.; Madhavi, S., Synthesis of TiO₂ hollow nanofibers by co-axial electrospinning and its superior lithium storage capability in full-cell assembly with olivine phosphate. *Nanoscale* **2013**, *5* (13), 5973-5980.
92. Sun, Z.; Zussman, E.; Yarin, A. L.; Wendorff, J. H.; Greiner, A., Compound Core-Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced Materials* **2003**, *15* (22), 1929-1932.
93. Li, D.; Xia, Y., Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Letters* **2004**, *4* (5), 933-938.
94. Hou, H.; Jun, Z.; Reuning, A.; Schaper, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A., Poly(p-xylylene) Nanotubes by Coating and Removal of Ultrathin Polymer Template Fibers. *Macromolecules* **2002**, *35* (7), 2429-2431.
95. Caruso, R. A.; Schattka, J. H.; Greiner, A., Titanium Dioxide Tubes from Sol-Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers. *Advanced Materials* **2001**, *13* (20), 1577-1579.
96. Dong, H.; Prasad, S.; Nyame, V.; Jones, W. E., Sub-micrometer Conducting Polyaniline Tubes Prepared from Polymer Fiber Templates. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (3), 371-373.
97. Singhal, R.; Kalra, V., Cobalt Nanoparticles Embedded in Porous Carbon Nanofibers As Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *Meeting Abstracts* **2015**, *MA2015-02* (1), 28.
98. Ju, Y.-W.; Yoo, S.; Kim, C.; Kim, S.; Jeon, I.-Y.; Shin, J.; Baek, J.-B.; Kim, G., Fe@N-Graphene Nanoplatelet-Embedded Carbon Nanofibers as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Science* **2016**, *3* (1), 1500205.
99. Zhao, Y.; Lai, Q.; Wang, Y.; Zhu, J.; Liang, Y., Interconnected Hierarchically Porous Fe, N-Codoped Carbon Nanofibers as Efficient Oxygen Reduction Catalysts for Zn-Air Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (19), 16178-16186.
100. Li, D.; McCann, J. T.; Gratt, M.; Xia, Y., Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania. *Chemical Physics Letters* **2004**, *394* (4), 387-391.
101. Self, E. C.; Wycisk, R.; Pintauro, P. N., Electrospun titania-based fibers for high areal capacity Li-ion battery anodes. *Journal of Power Sources* **2015**, *282*, 187-193.
102. Wei, G.; Fan, X.; Liu, J.; Yan, C., Electrospun carbon nanofibers/electrocatalyst hybrids as asymmetric electrodes for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* **2015**, *281*, 1-6.
103. Jiang, H.; Wang, L.; Zhu, K., Coaxial electrospinning for encapsulation and controlled release of fragile water-soluble bioactive agents. *Journal of Controlled Release* **2014**, *193*, 296-303.

104. Sharma, S.; Pollet, B. G., Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources* **2012**, *208*, 96-119.
105. Fischer, A.; Jindra, J.; Wendt, H., Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, *28* (3), 277-282.
106. Larminie, J.; Dicks, A.; McDonald, M. S., *Fuel cell systems explained*. J. Wiley Chichester, UK: 2003; Vol. 2.
107. Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y., Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (1), 46-59.
108. Imran Jafri, R.; Rajalakshmi, N.; Ramaprabhu, S., Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (34), 7114-7117.
109. Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C., The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1981**, *19* (11), 1687-1704.
110. O'Hayre, R.; Barnett, D. M.; Prinz, F. B., The Triple Phase Boundary: A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (2), A439-A444.
111. Kayarkatte, M. K.; Delikaya, Ö.; Roth, C., Polyacrylic acid-Nafion composites as stable catalyst support in PEM fuel cell electrodes. *Materials Today Communications* **2018**, *16*, 8-13.
112. Roen, L. M.; Paik, C. H.; Jarvi, T. D., Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, *7* (1), A19-A22.
113. Kangasniemi, K. H.; Condit, D. A.; Jarvi, T. D., Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151* (4), E125-E132.
114. Kinoshita, K., Characteristics and Properties of Carbon Electrodes. *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley-Interscience **1988**, 226-284.
115. Stevens, D. A.; Dahn, J. R., Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon* **2005**, *43* (1), 179-188.
116. Wang, Z.-B.; Zuo, P.-J.; Chu, Y.-Y.; Shao, Y.-Y.; Yin, G.-P., Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (10), 4387-4394.
117. Cai, M.; Ruthkosky, M. S.; Merzougui, B.; Swathirajan, S.; Balogh, M. P.; Oh, S. H., Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources* **2006**, *160* (2), 977-986.
118. Colón-Mercado, H. R.; Popov, B. N., Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **2006**, *155* (2), 253-263.
119. Mayrhofer, K. J. J.; Meier, J. C.; Ashton, S. J.; Wiberg, G. K. H.; Kraus, F.; Hanzlik, M.; Arenz, M., Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10* (8), 1144-1147.
120. Shao, Y.; Yin, G.; Gao, Y., Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **2007**, *171* (2), 558-566.
121. Willsau, J.; Heitbaum, J., The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A dems study. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *161* (1), 93-101.
122. Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Witte, J.; Bongard, H. J.; Topalov, A. A.; Baldizzone, C.; Mezzavilla, S.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J., Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 44-67.
123. Honji, A.; Mori, T.; Tamura, K.; Hishinuma, Y., Agglomeration of Platinum Particles Supported on Carbon in Phosphoric Acid. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135* (2), 355-359.
124. Blurton, K. F.; Kunz, H. R.; Rutt, D. R., Surface area loss of platinum supported on graphite. *Electrochimica Acta* **1978**, *23* (3), 183-190.

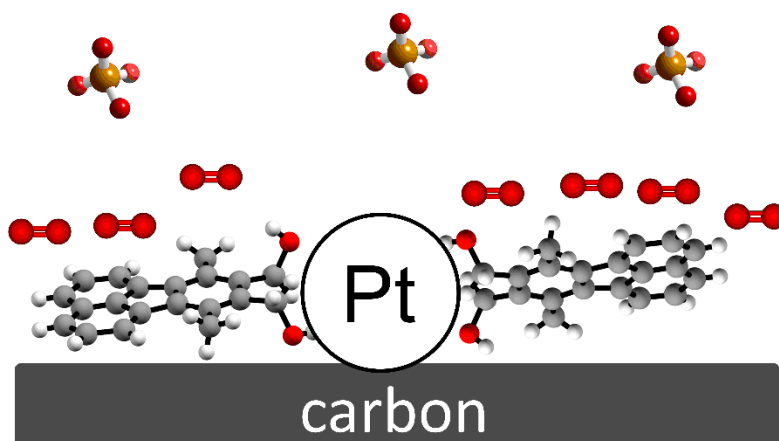
125. Ferreira, P. J.; la O', G. J.; Shao-Horn, Y.; Morgan, D.; Makharia, R.; Kocha, S.; Gasteiger, H. A., Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (11), A2256-A2271.
126. Yasuda, K.; Taniguchi, A.; Akita, T.; Ioroi, T.; Siroma, Z., Characteristics of a Platinum Black Catalyst Layer with Regard to Platinum Dissolution Phenomena in a Membrane Electrode Assembly. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153* (8), A1599-A1603.
127. Darling, R. M.; Meyers, J. P., Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (11), A1523-A1527.
128. Borup, R. L.; Davey, J. R.; Garzon, F. H.; Wood, D. L.; Inbody, M. A., PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources* **2006**, *163* (1), 76-81.
129. Wilson, M. S.; Garzon, F. H.; Sickafus, K. E.; Gottesfeld, S., Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140* (10), 2872-2877.
130. Srinivasan, S.; Velez, O. A.; Parthasarathy, A.; Manko, D. J.; Appleby, A. J., High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells — electrode kinetics and mass transport. *Journal of Power Sources* **1991**, *36* (3), 299-320.
131. Ettingshausen, F.; Kleemann, J.; Marcu, A.; Toth, G.; Fuess, H.; Roth, C., Dissolution and Migration of Platinum in PEMFCs Investigated for Start/Stop Cycling and High Potential Degradation. *Fuel Cells* **2011**, *11* (2), 238-245.
132. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88* (1), 1-24.
133. Antolini, E.; Gonzalez, E. R., Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *365* (1), 1-19.
134. Karacan, I.; Erdogan, G., The influence of thermal stabilization stage on the molecular structure of polyacrylonitrile fibers prior to the carbonization stage. *Fibers and Polymers* **2012**, *13* (3), 295-302.
135. Jain, M. K.; Balasubramanian, M.; Desai, P.; Abhiraman, A. S., Conversion of acrylonitrile-based precursors to carbon fibres. *Journal of Materials Science* **1987**, *22* (1), 301-312.
136. Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92* (8), 1421-1432.
137. Gojković, S. L.; Zečević, S. K.; Savinell, R. F., O₂ Reduction on an Ink-Type Rotating Disk Electrode Using Pt Supported on High-Area Carbons. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145* (11), 3713-3720.
138. Heider, E.; Ignatiev, N.; Jörissen, L.; Wenda, A.; Zeis, R., Fluoroalkyl phosphoric acid derivatives — Model compounds to study the adsorption of electrolyte species on polycrystalline platinum. *Electrochemistry Communications* **2014**, *48*, 24-27.
139. Mack, F.; Galbiati, S.; Gogel, V.; Jörissen, L.; Zeis, R., Evaluation of Electrolyte Additives for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (5), 770-773.
140. Strmcnik, D.; Escudero-Escribano, M.; Kodama, K.; Stamenkovic, V. R.; Cuesta, A.; Marković, N. M., Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction based on patterning of platinum surfaces with cyanide. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (10), 880-885.
141. Jeong, D.-C.; Mun, B.; Lee, H.; Hwang, S. J.; Yoo, S. J.; Cho, E.; Lee, Y.; Song, C., Binaphthyl-based molecular barrier materials for phosphoric acid poisoning in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *RSC Advances* **2016**, *6* (65), 60749-60755.

Enthaltene Veröffentlichungen (Nachdrucke)

Organic Additives to Improve Catalyst Performance for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Öznur Delikaya*, Mohammad Zeyat, Dieter Lentz and Christina Roth

Chemelectrochem, **2019**, 6, 3892-3900.



Graphical abstract.

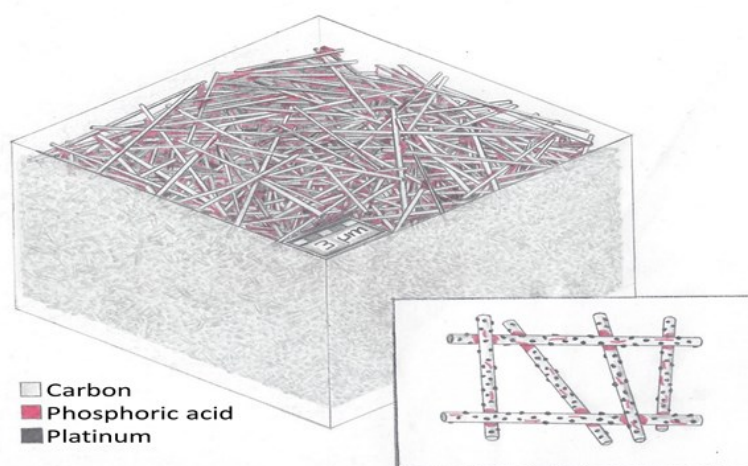
Submitted on 13 February 2019, first published on 29 April 2019 in the journal *Chemelectrochem*. An electronic version of the article is available (DOI:10.1002/celc.201900251).

<https://doi.org/10.1002/celc.201900251>

Porous electrospun carbon nanofibers network as an integrated electrode@gas diffusion layer for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells

Öznur Delikaya*, Nico Bevilacqua, László Eifert, Ulrike Kunz, Roswitha Zeis and Christina Roth

Manuscript



Graphical abstract.

Submitted on 15 January 2019 to *Electrochimica Acta* (under Review).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136192> *

* Die Veröffentlichung erfolgte erst nach der Einreichung der Dissertation.

Porous electrospun carbon nanofibers network as an integrated electrode@gas diffusion layer for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells

Öznur Delikaya^{a*}, Nico Bevilacqua^b, László Eifert^b, Ulrike Kunz^c, Roswitha Zeis^{b,d} and Christina Roth^e

^a Institute for Chemistry and Biochemistry
Freie Universität Berlin (FUB)
Takustr. 3, 14195 Berlin, Germany
* E-mail: oeznur.delikaya@fu-berlin.de

^b Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Helmholtz Institute Ulm (HIU)
Helmholtzstraße 11, 89081 Ulm, Germany

^c Institute of Materials and Earth Sciences
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 2, 64287 Darmstadt, Germany

^d Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Institute for Physical Chemistry
Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe, Germany

^e Electrochemical Process Engineering
Universität Bayreuth (UBT)
Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

Abstract

High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (HT-PEMFCs) utilize phosphoric acid imbibed polybenzimidazole membranes, which allow for improved reaction kinetics due to the higher operating temperatures, but suffer from the corrosive environment and the sluggish oxygen transport and associated transport limitations. The latter issue is addressed in this work by the integration of the gas diffusion layer (GDL) into the gas diffusion electrode (GDE) in an entirely electrospun concept. For this purpose, coaxial electrospinning is applied by spinning two immiscible polymer solutions simultaneously to create a core-shell structure. Porous carbon felt structures are obtained due to phase separation in the shell and a subsequent carbonization treatment (integrated GDE@GDL). Full cell tests ($0.6 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) demonstrate a 21 % increase in the power density normalized to the platinum content compared to the spray-coated reference (1 mg Pt cm^{-2}). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements coupled with distribution of relaxation times (DRT) analysis show that the morphology of the GDE@GDL favors oxygen transport inside the electrode. Mass transport limitations were successfully remedied by our electrospun concept rendering an additional GDL sheet obsolete.

Introduction

The steep increase in energy demand and our increasingly scarce fossil fuel resources necessitate humanity to find sustainable ways of energy generation. One way to break with this negative trend would be to move to a hydrogen-based energy economy, in which hydrogen is generated by renewable energy sources (solar, wind, hydro) and used as emission-free fuel across all energy sectors e.g. industry, heating, transport. [1] Since solar and wind energy are not available at all times, hydrogen could be produced by water electrolysis during electricity excess times, stored, transported, and then converted into electricity on demand in a fuel cell. Most well-known are polymer electrolyte fuel cells (PEMFC), which are operated at comparatively low temperatures below 100 °C, which necessitates complex water management. [2-5] Moreover, fuel contaminants, such as carbon monoxide (CO), cannot be tolerated even at low concentrations, as they lead to catalyst poisoning and concomitant performance losses. [6-7] With the development of stable polybenzimidazole (PBI) membranes imbibed with proton-conducting phosphoric acid, fuel cell operating temperatures could be significantly increased in the so-called high temperature polymer membrane fuel cells (HT-PEMFC). [8-11] Due to temperatures higher than 150 °C, these allow for the use of hydrogen derived from the reforming of natural gas and may help to kick-start new and cheaper technologies. The adsorption of CO on Pt surfaces is a highly exothermic process, which means it is strongly favored at lower temperatures, whereas the temperature dependence of H₂ adsorption on the catalyst surface is less significant. [12] Therefore, the CO coverage at elevated temperatures is much lower than that at low temperatures. [13] Further advantages resulting from the increased operating temperature of the HT-PEM technology include the possibility of using generated waste heat, the more economical cooling of the fuel cell during operation due to the greater temperature gradient to the environment, and no need for fuel humidification. [14-15] Also the reaction kinetics, in particular, the sluggish oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode side, should improve significantly, as the exchange current density increases exponentially with temperature. [14, 16] Despite these advantages, also severe limitations of the HT-PEMFC technology have to be considered for their successful commercialization. One drawback is the specific adsorption of phosphoric acid to the Pt nanoparticles, thus blocking the catalytically active sites for the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode. [17] This blocking effect has been followed by an in-operando approach by Kaserer et al., who applied X-ray absorption spectroscopy (XAS) and the delta μ XANES approach to monitor the competition between OH and phosphoric acid species for free adsorption sites. Another obstacle is the low solubility and diffusivity of oxygen in concentrated phosphoric acid, which has been reported amongst others by Gojković et al. [18] This drawback and the resulting mass transport limitations could be tackled by advances to the system design focussing on less thick components, i.e. GDL, GDE, with and without microporous layer (MPL). Su et al. report a simple strategy to improve the performance of HT-PEMFC by eliminating the MPL from the GDE. [19] In contrast to LT-PEMFC the MPL in HT-PEMFC plays only a minor role, since no liquid water exists which may block the pores and significantly affect the cell performance due to the resulting high mass transfer resistance. In [19] it was found that already the 3D interlaced micropores/macropores composite structure generated in the catalyst layer favors gas transport and catalyst utilization leading to a significantly improved single cell performance compared to a classic GDE. A high content of

polymerized PTFE furthermore effectively reduced the problem of carbon/catalyst particle penetration. Stability tests demonstrated that the MPL-free GDE maintains an excellent durability of 1400 hours in operation owing to its structural advantages.

Our electrospun GDE@GDL concept is inspired along the same lines tackling the mass transport limitations due to the limited oxygen solubility and diffusivity. In this proof-of-concept study, an optimum balance between gas permeability, proton conductivity and electron conductivity in the triple-phase boundary regions is an important feature. We do not use GDL layers, which will decrease gas transport to the catalyst even further due to their thickness. In contrast, we propose to use an entirely electrospun carbon felt composed of porous core-shell fibers decorated subsequently by Pt nanoparticles. Coaxial electrospinning is a common method to create nanofibers with different structures, such as core-shell, hollow and porous fibers. [20-21] It is a highly versatile technique and an efficient approach to prepare nanofibers with a high surface area on a large scale. [22-24] Porous fibers can be obtained in various ways, for example, due to the incompatibility of the two polymers, a mixed polymer solution used in the core is separated into continuous surrounding and discontinuous droplet phases. [25-26] Over the last two decades, several research groups showed interest in the electrospinning technique, in which a broad range of organic polymers can be used to fabricate thin fibers with many advanced and innovative applications in mind. [27] The use of electrospun materials in electrochemical energy technologies has been pioneered by the groups of Deborah Jones [28] and Peter Pintauro. [29] In a recent publication, Ponomarev et al. [30] report an electrospun carbon nanofiber paper (CNFP) containing ZrO_x and $\text{Ni}^{(0)}$ nanoparticles, which was used as a gas-diffusion electrode for HT-PEMFC and demonstrated a full cell performance comparable to the commercial standard. For this remarkable result, polyacrylonitrile was electrospun on a flat surface providing polymer nanofiber mats with defined cavities and pores that were formed by loops of parallel graphene layers originating from the fiber crystallization during the annealing process. For sufficient proton conductivity, the phosphoric acid was distributed in the pores of the CNF. In another publication by Ponomarev et al. they showed for the first time the use of a pyrolyzed PIM-1 polymer with intrinsic microporosity as a cathode electrocatalyst for HT-PEMFCs. [31] They described three different approaches for the production of the porous electrospun mats, the most promising being the method, in which the electrospun material was immersed in a nickel acetate solution and then stabilized and pyrolyzed. The polarization curves of the MEA prepared in this way showed a slightly higher efficiency than the reference material. The main disadvantage observed was the relatively rapid loss of phosphoric acid (or its adsorption through intrinsic micropores), which significantly shortened the lifetime of the MEA. A likewise sophisticated approach by core-shell structure was reported by Lee et al. In their approach, they used two polymer solutions consisting of polymethylmethacrylate (PMMA) and polyacrylonitrile (PAN) with polyvinylpyrrolidone (PVP) were used and flowed through a coaxial capillary (double jet). [32] By a subsequent washing or calcination process, porous structures were formed from the electrospun nanofibers. [33-35] During this process, PVP decomposes and PAN is transferred to graphitic carbon, whereas the PMMA in the core is responsible for mechanical stability.

In this work, the successful preparation and testing of an entirely integrated electrospun GDE@GDL concept without the need for additional GDL sheets is demonstrated. Coaxial electrospinning of two phase-separated shell polymers and a core polymer solution, similar to the approach by Lee et al., [32] has been used to create carbon felts with porous fiber surfaces after a subsequent carbonization step. The pores should accommodate the phosphoric acid and distribute it more evenly, while the overall thinner electrode should reduce oxygen transport limitations. Comprehensive structural and electrochemical characterization of the Pt nanoparticle-decorated carbon fibers and full membrane-electrode assemblies was carried out to demonstrate the considerable potential of our strategy.

Experimental section

Fabrication of CNF

Phase separated polymer solutions (consisting of PMMA, PAN and PVP) were used to prepare porous CNF. Separate PAN (Mw 150 000, sigma-aldrich) and PVP (Mw 1 300 000, sigma-aldrich) solutions were prepared by dissolving 1 g of each polymer in 10 ml of DMF (> 99.5 %, acros organics) at 80 °C for 1 hour with vigorous stirring. Subsequently, both solutions were combined and stirred for further 3 hours at 80 °C to prepare the outer part of the electrospinning polymer solution. The synthesis of the inner solution is carried out by dissolving 0.7 g of PMMA (Mw 350 000, sigma-aldrich) in 10 ml of DMF at 60 °C for 2 hours.

Coaxial electrospinning was performed with an EC-DIG electrospinning setup from IME Technologies to produce polymer-based CNF at room temperature and a humidity < 40 %. A voltage of 15 kV was applied between the double nozzle and the fiber collector. The distance between the nozzle and collector was 15 cm and the flow rate of both syringe pumps was maintained at 5 µl/min. All electrospun nanofibers were stabilized for 1 h at 280 °C under air atmosphere, followed by carbonization for 1 h at 1000 °C under nitrogen atmosphere with a heating rate of 5 °C/min. This temperature treatment serves to decompose PVP and forms the pores in the fiber walls. PAN is transferred to graphitic carbon. PMMA is responsible for the mechanical stability.

Well-defined electrospun nanofibers are being generated as long as a stable Taylor cone is formed. This happens only, when the optimal combination of electrospinning conditions is given. Subsequently, a jet is formed by applying a high voltage between the outer part of the metallic double nozzle and the collector. The evaporation of the solvent ensures that the very thin jet solidifies, so that the fibrous mats formed can be picked at the collector.

Deposition of Pt nanoparticles on CNFs

The GDE@GDL was obtained using a wet impregnation approach to deposit Pt nanoparticles on CNF. For this propose, dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99.9 % metals basis, alfa aesar) was dissolved in water. It was used as the platinum precursor which was sprayed onto the CNF. First, the CNF sprayed with $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ solution was stored overnight in a fume hood for evaporation and then dried in an oven at 110 °C to remove any residual water. The reduction of the Pt precursor was performed thermally in a fluidized

bed reactor. For this, the furnace was purged with argon and then changed to a gas mixture of H₂/Ar (4 NL/min) to reduce the Pt species. The temperature was raised to 250 °C, held for 2 h and afterward cooled to room temperature under argon atmosphere.

Structural characterization of the GDE@GDL

The morphology of the fibrous mats was screened by scanning electron microscopy (SEM) (HITACHI UHR FE-SEM SU8030) and focussed ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM) (SmartSEM Supra 55VP, Carl Zeiss SMT Ltd.). To understand the structural changes, carbon nanofibers, thermally treated at temperatures from 800 °C to 1400 °C, were investigated with Raman spectroscopy (Evolution Horiba). X-ray diffraction (XRD) (STOE STADI-P with Cu K_{α1} radiation in transmission geometry) was employed to analyze the crystalline Pt phase. The average particle size was determined with the Fullprof software followed by a Rietveld refinement evaluating the width of the reflections. Transmission electron microscopy (TEM) (CM20 FEI) was used to observe the dispersion and particle size of Pt nanoparticles. Pt weight loading was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a Varian 715-ES. Pt standards with concentrations of 1, 5, and 10 mg/L and Pt emission lines at 203.646, 204.939, 212.863, 214.424, 217.468, and 224.552 nm were used.

Single cell tests and electrochemical impedance spectroscopy

The cell tests were performed in a single cell setup. For the cathode, five of the obtained electrospun GDEs were layered on top of each other to create an electrode with sufficient mechanical stability, which contains 0.6 mg Pt cm⁻², as each electrode sheet exhibited a Pt loading of approximately 0.12 mg Pt cm⁻². In case of the anode, a catalyst ink was prepared using a 20wt.% Pt/C catalyst (Heraeus®, Germany) and 7wt.% of a 60wt.% PTFE (3M™, Dyneon™, USA) dispersion in ultrapure water and isopropyl alcohol. The anode ink was deposited onto a commercially available gas diffusion layer (Freudenberg H2315-C2, Freudenberg SE, Germany) using a pressured air spray coating mechanism. The loading of the electrode was controlled by the weight of the deposited material, until the final loading of 1 mg Pt cm⁻¹ was achieved. The PBI membrane (Dapozol® M40, Danish Power Systems, Denmark) was doped in concentrated phosphoric acid for four two months at room temperature to ensure a high acid content within the membrane. The membrane was placed between the anode and the cathode to yield the MEA. Compression was controlled to be 25% for both, cathode and anode by PTFE gaskets. The MEA was sandwiched between two gold-coated stainless steel bipolar plates with serpentine flow channels. The active area of the tested fuel cell was 4 cm².

Impedance spectra were recorded using a Zahner work station (Zennium, Zahner Elektrik, Germany) at 200 mA cm⁻² at a rate of 10 points per decade with 6 repetitions for each point. To capture all expected processes inside the fuel cell, a frequency range between 100 kHz and 100 mHz was chosen. Before each measurement, the cell was given 30 minutes to reach an equilibrium state to make sure that the intrinsic response to the change of operation parameters was accurately recorded.

The resulting impedance spectra were subsequently analyzed and quantified using the distribution of relaxation times method using the free MATLAB-based tool kit (DRTtools). [36-37] The proper input parameters for this HT-PEMFC cell setup were previously determined by Weiß et al. [38] A similar set of parameters was employed in this work. The DRT allows the association of each process inside the fuel cell with a peak in the spectrum, which can be mathematically integrated to yield the impedance of a respective process. Further, it allows the allocation of a time-scale to each process occurring inside the fuel cell.

Results and discussion

The concept of our integrated GDE@GDL is shown in Fig. 1. In order to reduce the oxygen transport limitations in HT-PEMFC electrodes, we bypass the typical full cell set-up comprising separate GDL and electrode layers by producing an electrospun gas diffusion electrode with integrated gas diffusion layer. Due to their thin GDL-like structure, these electrospun mats do not only enable improved gas transport, but also offer reduced cost and weight by eliminating additional GDLs, which might be an interesting feature for their future commercialization.

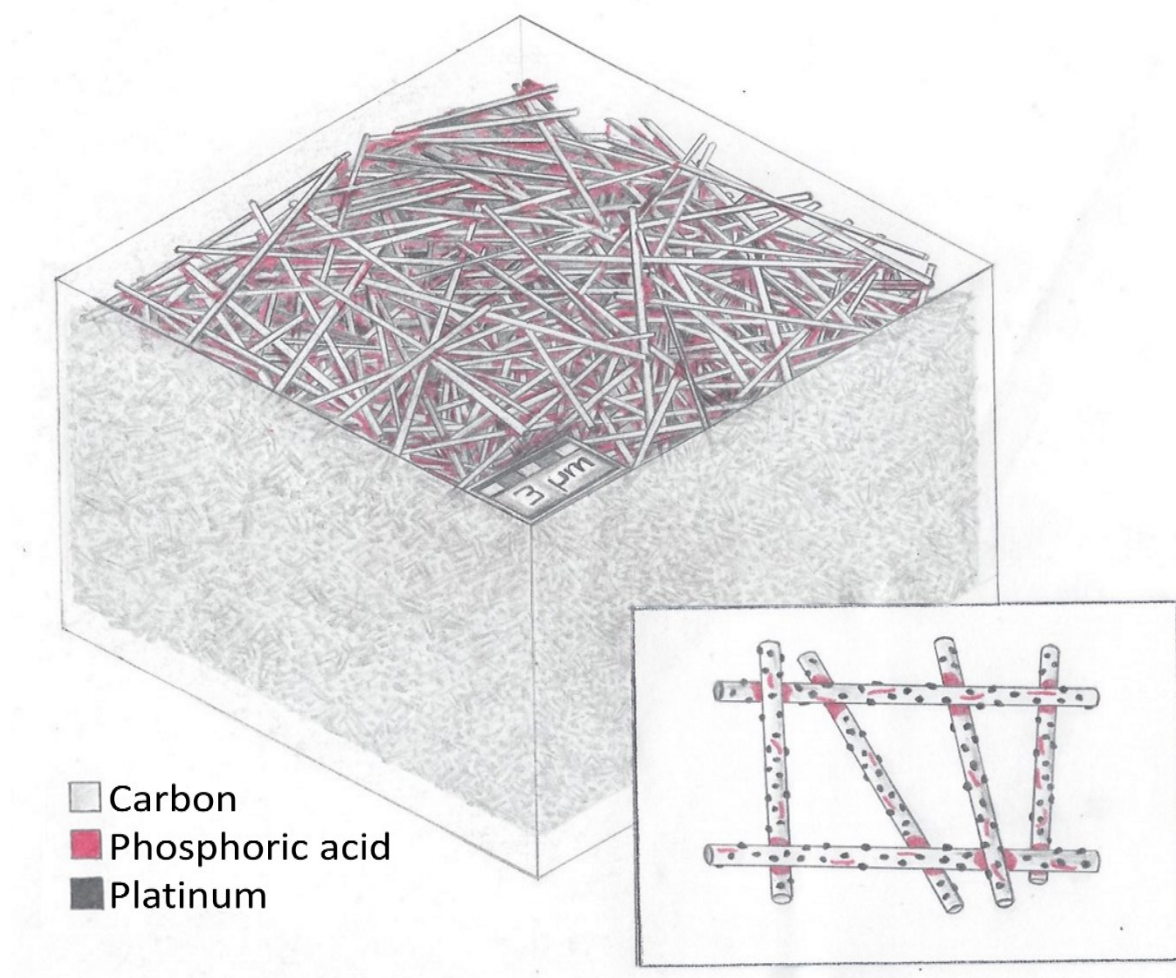


Figure 1: Schematic design of the integrated electrode@gas diffusion layer concept.

As illustrated in Fig. 2, the carbon nanofibers were fabricated via coaxial electrospinning followed by stabilization and carbonization. The mixed PAN/PVP solution was electrospun by the outer part of the double nozzle, while the PMMA solution was electrospun through the inner nozzle onto the collector under a continuous high voltage. During the electrospinning process, the shell fluid (PVP and PAN mixed solution) forms a sheath around the core fluid (PMMA solution), which encompasses and stabilizes the core fluid against break-up into droplets by the so-called Rayleigh instability. The outer porous carbon shell formed due to phase separation with PAN as the carbon precursor and PVP as the sacrificial component (resulting in the pores) when the electrospun nanofibers were carbonized at temperatures above 1000 °C. In the respective literature, it is reported that 1000 °C is the optimum carbonization temperature, since higher temperatures may result in the collapse of the porous structure [39-40], while lower temperatures may not benefit the degree of graphitization. [41-42] A detailed study of the optimum carbonization temperature with respect to graphitic content and electron conduction using Raman spectroscopy measurements can be found in the supporting information (SI S1).

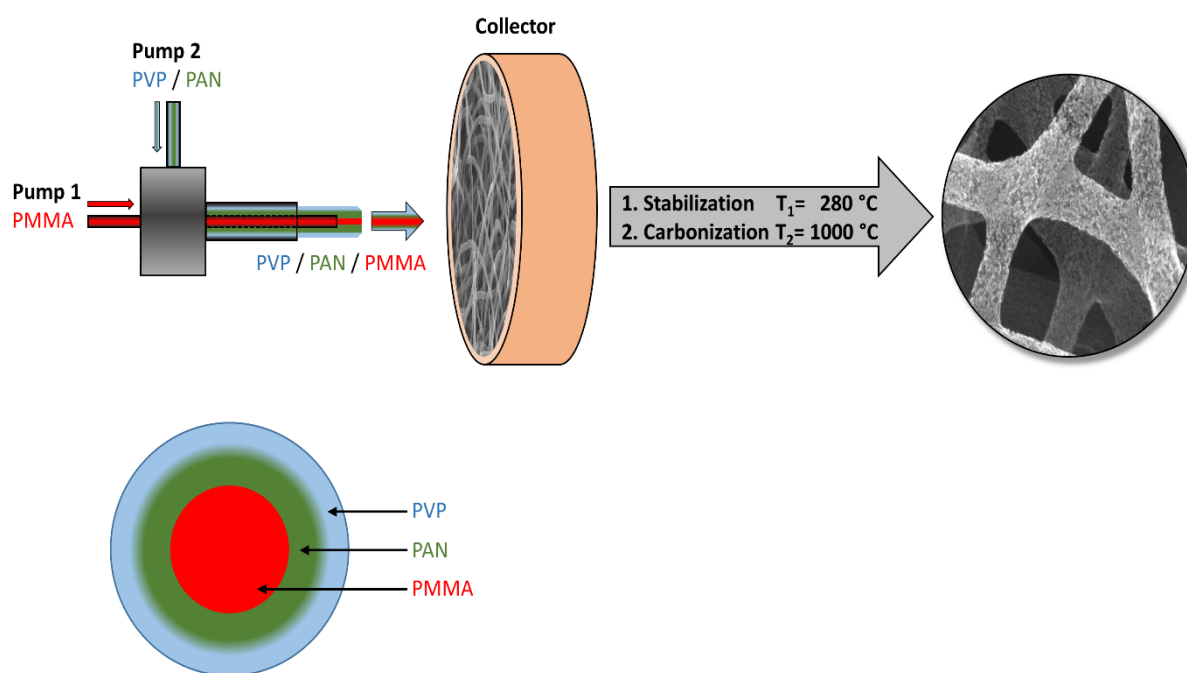


Figure 2: Fabrication process of porous carbon nanofibers based on phase-separating shell mixture and mechanically stable core.

The morphology of the CNFs has been analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Fig. 3 shows the electrospun nanofiber felts after carbonization at 1000 °C under N_2 flow. During this process, PVP is decomposed and PAN is transferred into graphitic carbon, whereas PMMA forms a carbon core responsible for the mechanical stability.

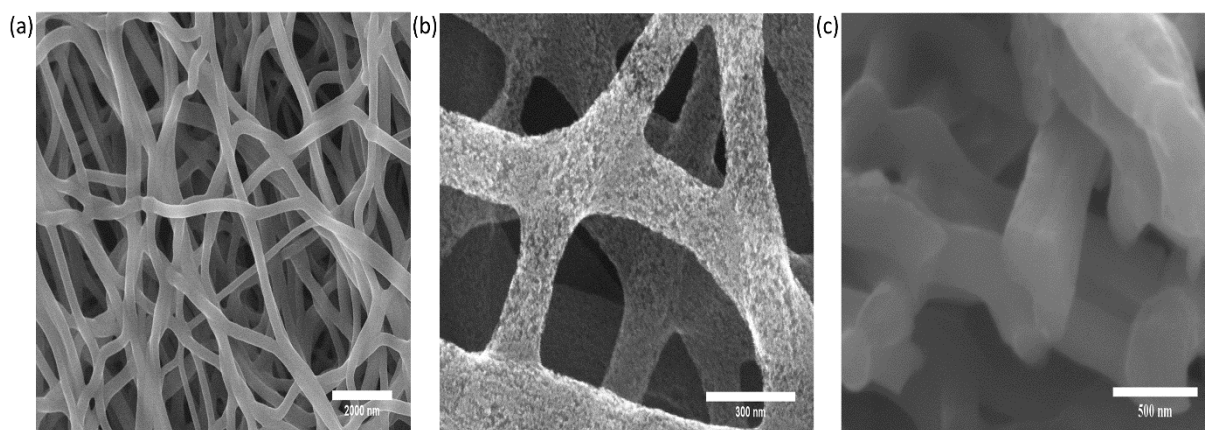


Figure 3: (a) SEM images of the electrospun nanofiber composed of PMMA, PAN and PVP layers, (b) SEM image of highly porous nanofiber after heat treatment and (c) FIB-SEM image of nanofiber cross-section.

The porous carbon nanofibers produced this way exhibit diameters of 150 - 200 nm with small pores within the carbon structure. PVP is known to create small pores in the carbon structure and reduce the nanofiber diameter. Through the targeted use of different polymers, it is therefore possible to control the diameter, porosity and length of the CNF. [43] Fig. 3a also reveals that the nanofibers are randomly woven without an obvious tendency for agglomeration, forming a porous 3D architecture. From Fig. 3b we can see the rough outer surface of the nanofibers caused by the high amount of large pores in the fiber surface. Furthermore, extended pore spaces exist between individual fibers in the fabric, which may be beneficial for electrolyte invasion and homogeneous distribution of the ion conductor throughout the electrode. [44] The 3D architecture of a small felt piece was elucidated by FIB-SEM. As shown in Fig. 3c, the carbon felt consists of fiber crossings and fiber interconnects yielding a mechanically stable structure. Its pores and rough surface may also be favorable to the Pt nanoparticles deposition and distribution, as the rough surface offers a high number of anchoring sites. [45] The overall structure of the CNF with its loose network structure should enable a thin enough structure beneficial for unhindered mass transport when assembling the MEA. [46]

In the next step, Pt was deposited on the carbon support. Therefore, a wet impregnation approach was applied, resulting in a Pt mass loading of around 4 wt.%. The reduction of the Pt precursor was performed thermally in a fluidized bed reactor at 250 °C leading to crystalline particles. Transmission electron microscopy (TEM) images of the carbon fibers after Pt decoration are shown in Fig. 4. TEM was used to determine the Pt particle size and its distribution on the carbon support. [47] The TEM image in Fig. 4a clearly shows that the particles are homogeneously dispersed on the surface of CNF. No severe aggregation of Pt particles can be observed.

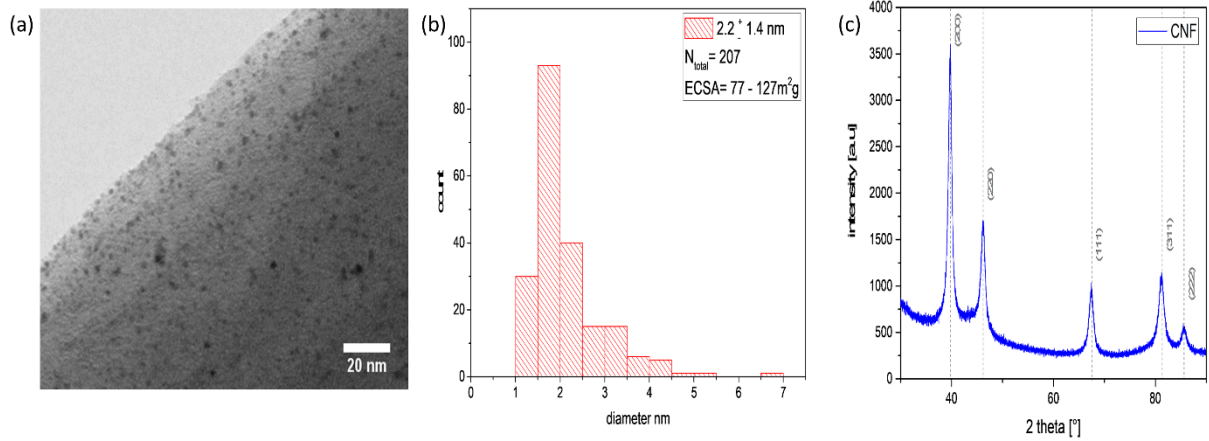


Figure 4: (a) TEM images of CNF after Pt deposition, (b) Pt particle size distribution and (c) X-ray diffraction pattern of the GDE@GDL.

As shown in Fig. 4b a narrow Pt particle size distribution is observed with Pt nanoparticles in the range from 2.0 to 2.5 nm. From these particle size distributions the surface-averaged diameters (d_s) were determined and are reported in Table 1 [48]:

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^n l_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n l_i d_i^2} \quad (1)$$

Here, N_{total} denotes the total number of counted particles, while d_s is the surface normalized diameter calculated by Equation 1, where l_i represents the particle number and d_i its diameter. The surface-averaged diameter is the most relevant diameter in electrocatalysis, and can be converted in an electrochemically active surface area (ECSA) by assuming spherical particles and using the density ($\rho = 21.45 \text{ g cm}^{-3}$) of Pt. [49] The electrochemically active surface area by TEM was estimated counting ≥ 200 individual particles [50] using the following Equation 2 [51]:

$$ECSA = \frac{6}{21.45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot d_s} \quad (2)$$

For our GDE@GDL this results in an estimated ECSA of $\approx 77 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ compared to $\approx 85 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for the commercial 20 wt.% Pt/C catalyst. [52] Pt weight loading was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. In order to minimize potential edge effects during Pt deposition, a center-piece and the entire electrospun mat were examined separately, whereby the average value was used for subsequent calculations for the cell tests. The obtained Pt size range is in good agreement with the values derived from X-ray diffraction (XRD) presented in Fig. 4c. Moreover, the assignment of the major Pt diffraction peaks at around 39.7° (111), 46.2° (200), 67.4° (220), 81.3° (311) and 86.3° (222), reveals that Pt is crystallized in its characteristic face-centered cubic (fcc) structure. Table 1 summarizes the most important parameters.

Table 1: Overview of the results obtained by TEM, XRD and particle size characterization (Figure 4).

Nanofiber diameter	150 – 200 nm
Pt-nanoparticle diameter TEM	2.2 nm \pm 1.4nm
Pt-nanoparticle diameter XRD	2.5 nm
ECSA	77 – 127 m ² g ⁻¹
ICP-OES center piece	2.1 wt.% \pm SD 0.6 wt.%
ICP-OES bulk sheet	5.9 wt.% \pm SD 0.8 wt.%

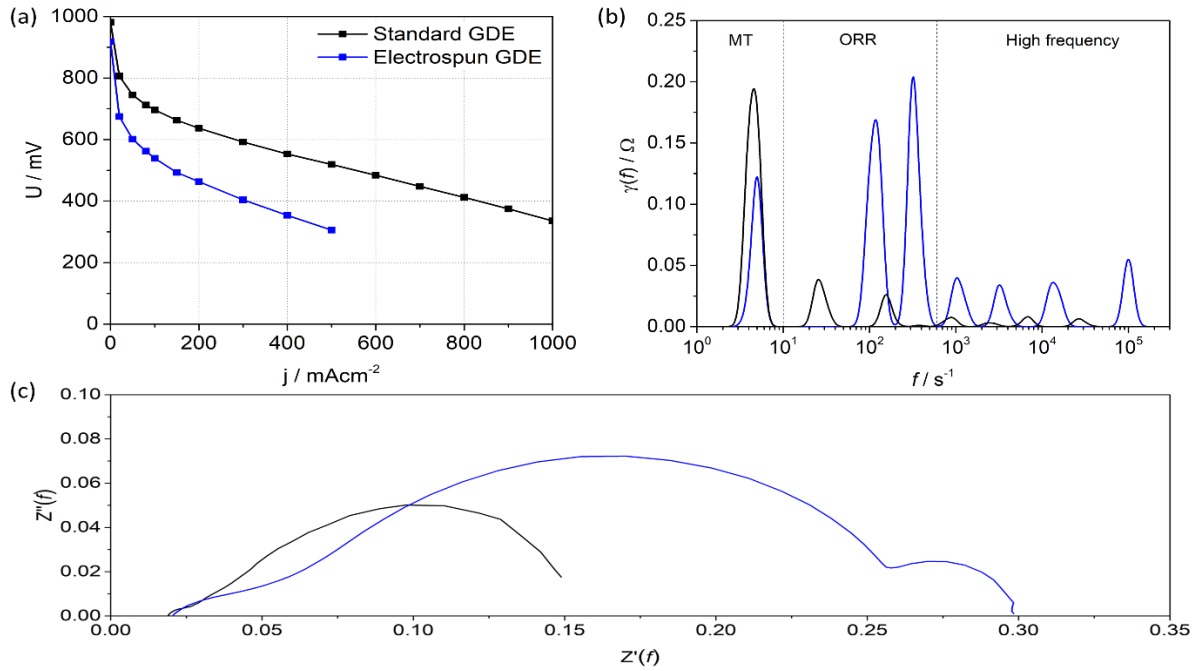


Figure 5: (a) Polarization curves of single cells employing a standard spray-coated GDE (black) and the electrospun concept (blue). Operated with H₂/Air ($\lambda = 1.8/2.0$), (b) The DRT spectrum of the fuel cells operated at 200 mA cm⁻². The regions of Mass Transport (MT), Oxygen Reduction Reaction (ORR), and Higher Frequency (HF) are indicated. (c) Electrochemical impedance spectrum of the single cells, taken at 200 mA cm⁻².

Fig. 5 shows the results of the fuel cell tests. In Fig. 5a, the polarization curves are shown to compare the performance of the electrospun GDE with a standard cell manufactured with a 1 mg Pt cm⁻² electrode on the cathode. The performance of the cell with the ES electrode is lower, as the platinum content amounts to only 0.6 mg cm⁻² when five electrospun sheets were layered on top of each other in the assembly. At 200 mA cm⁻², at which the EIS measurements were taken, the power density of the ES GDE and the spray-coated GDE amounts to 92.6 mW cm⁻², and to 127.4 mW cm⁻², respectively. Normalized to the platinum content, this results in a 21 % increase of power density per Pt content for the electrospun electrode.

This can be explained by the cell characteristics expressed by the DRT and the EIS measurements shown in Fig. 5b and 5c. The distribution of relaxation times analysis for HT-PEMFCs exhibits a typical fingerprint pattern, allowing it to be separated into three regions on the frequency scale. According to Weiß et al. [38], the first peak occurring at 1 to 10 Hz can be attributed to the oxygen mass transport. The two following peaks between 10 Hz and 1 kHz

show the impedance caused by the oxygen reduction reaction and the following peaks describe fast processes inside the cell, proton transport in the cathode catalyst layer and the hydrogen oxidation reaction on the anode side. [38, 53]

The DRT spectrum shows that the aim of the integrated GDE@GDL, the reduction of the mass transport by eliminating the GDL, has been successfully achieved. The mass transport impedance amounts to 47 m Ω , compared to a massive 88 m Ω in the case of the spray-coated electrode. This is further visible from the electrochemical impedance spectrum of the electrospun GDE, as it exhibits a smaller low-frequency arc than the reference cell. Herein, the tailored thin morphology of the GDE is of importance. The larger pores of the carbon fibers offer better diffusion paths for oxygen through the electrode. We hypothesize that the diffusion is further facilitated by more beneficial gas transport paths, allowing the oxygen to diffuse quickly to the reaction sites without traveling through a thick gas diffusion layer in an MPL-coated traditional MEA.

The impedance in the frequency regions attributed to the ORR, however, is large compared to the reference cell. A 565 % increase is visible when comparing the two ORR peaks of both systems. We assume that this is caused by the low platinum loading of the felts and the potentially low electrical conductivity of the layered felts (as they were only heat-treated at 1000 °C). On the positive side, the ORR peaks are shifted toward higher frequencies, indicating a faster nature of the reaction. The enhanced mass transport might exert a beneficial influence on the ORR and increase the rate of reactant adsorption and product desorption. The diffusion limitation is not as strong as in the conventional system. This proof is critical to the potential reduction of the platinum loading in future electrodes of this type.

An increased high frequency regime is observed at frequencies higher than 100 Hz for the electrospun electrode. The nature of each of the high frequency peaks of the DRT spectrum is mainly linked to the proton transport in the cathode catalyst layer and therefore associated with the acid distribution within the layer. This indicates that the thin catalyst layer might be partially flooded and the acid distribution needs still to be optimized for the electrospun electrode. This is not surprising, as the GDE@GDL approach so far does not make use of a hydrophobic PTFE coating, which is an important task for future optimization.

Conclusion

Our novel GDE@GDL concept demonstrated that thin porous mats can be effectively used without the GDL and yield promising performances with significantly reduced mass transport limitations. Porous carbon nanofiber mats were successfully fabricated via coaxial electrospinning of PAN/PVP as the shell and PMMA as the core, followed by phase separation and carbonization at 1000 °C to obtain tailored porous fiber surfaces. The small pores in the carbon structure are critical in improving the electro-catalytic properties of CNFs. They may facilitate the deposition and distribution of Pt nanoparticles and even speed up the ORR. Electrochemical impedance spectroscopy measurements in conjunction with a DRT analysis showed that the morphology of the GDE@GDL promotes oxygen transport within the electrode. The larger pores of the carbon fibers ensure an improved diffusion which is further facilitated by better gas transport routes. Fuel cell tests with the power density normalized to the platinum content demonstrated that it exceeds the performance of a standard electrode

design obtained by spray coating. Based on these results, we believe that our GDL elimination strategy is a promising and cost-effective concept for future electrodes with reduced Pt amount in HT-PEMFCs.

Acknowledgements

Financial support from the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) on basis of a decision by the German Bundestag under the project “HT-linked”, grant identifier 03SF0531F, is gratefully acknowledged. This work contributes to the research performed at CELEST (Center for Electrochemical Energy Storage Ulm-Karlsruhe) and was supported by the Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz Gesellschaft (Young Investigator Group project VH-NG-616). The authors thank Matthias Künzel for FIB-SEM imaging.

Keywords

Carbon nanofibers · coaxial electrospinning · gas diffusion electrode · gas diffusion layer · high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFCs) ·

Highlights

- Development of an entirely integrated electrospun GDE@GDL concept
- EIS-DRT analysis showed morphology of GDE@GDL favoring O₂ transport inside electrode
- Mass transport limitations were successfully remedied by our electrospun concept

References

- [1] P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David and N.P. Brandon, *Energy Policy*, **2008**, 36, 12, 4356-4362.
- [2] F.A. de Bruijn, V.A.T. Dam and G.J.M. Janssen, *Fuel Cells*, **2008**, 8, 3-22.
- [3] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J.-C. Perrin, E. Moukheiber, A. ElKaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin and N. Caque, *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.*, **2014**, 3, 540-560.
- [4] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho and X. C. Adroher, *Appl. Energy*, **2011**, 88, 981-1007.
- [5] M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa and R. Narducci, *J. Power Sources*, **2006**, 162, 1, 141-145.
- [6] Q. Li, R. He, J.-A. Gao, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, 12, A1599-A1605
- [7] A.D. Modestov, M.R. Tarasevich, V.Ya. Filimonov and E.S. Davydova, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 20, 6073-6080.
- [8] M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 1463-1502.
- [9] Q. Li, R. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum, *Fuel Cells*, **2004**, 4, 147-159.
- [10] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing and Z.-G. Shao, *J. Power Sources*, **2007**, 164, 126-133.
- [11] R. Zeis, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2015**, 6, 68-83.
- [12] J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res*, **2001**, 25, 695-713.
- [13] F. Zhou, S. J. Andreasen, S. K. Kær and J. O. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 14932-14941.
- [14] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram and W. Bujalski, *J. Power Sources*, **2013**, 231, 264-278.
- [15] J. Zhanga, Z. Xie, J. Zhang Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.-S. Liu and S. Holdcroft, *J. Power Sources*, **2006**, 160, 2, 872-891.
- [16] J.A. Asensio, E.M. Sanchez, P. Gomez-Romero, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 3210-3239.
- [17] S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 6210-6217.
- [18] S. L. Gojković, S. K. Zečević, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3713-3720.

- [19] H. Su, Q. Xu, J. Chong, H. Li, C. Sita and S. Pasupathi, *J. Power Sources*, **2017**, 341, 302-308.
- [20] H.L. Jiang, L.Q. Wang and K.J. Zhu, *J. Control. Release*, **2014**, 193, 296-303.
- [21] N.M. Bedford and A.J. Steckl, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 2448-2455.
- [22] Y. Yu, L. Gu, C. Wang, A. Dhanabalan, P. A. van Aken and J. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 6485-6489.
- [23] J. H. Yu, S. V. Fridrikh and G. C. Rutledge, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1562-1566.
- [24] J. E. Diaz, A. Barrero, M. Marquez and I. G. Loscertales, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 2110-2116.
- [25] A. V. Bazilevsky, A. L. Tarin and C. M. Megaridis, *Langmuir*, **2007**, 23, 2311-2314.
- [26] J. S. Lee, O. S. Kwon, S. J. Park, E. Y. Park, S. A. You, H. Yoon and J. Jang, *ACS Nano*, **2011**, 5, 7992-8001.
- [27] D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1151-1170.
- [28] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones and J. Rozière, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 4761-4785.
- [29] W. Zhang and P. N. Pintauro, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1753-1757.
- [30] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, A. V. Naumkin, V. G. Basu, O. M. Zhigalina, D. Y. Razorenov and Y. A. Volkova, *RSC advances*, **2019**, 9, 257-267.
- [31] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, I. I. Ponomarev, D. Y. Razorenov, Y. A. Volkova, V. G. Basu, O. M. Zhigalina, S. S. Bukalov, Y. M. Volfkovich and V. E. Sosenkin, *Russ. J. Electrochem.*, **2019**, 55, 552-557.
- [32] J. S. Lee, J. Jun, S. Cho, W. Kim and J. Jang, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 201-207.
- [33] Y.E. Miao, Y.P. Huang, L.S. Zhang, W. Fan, F.L. Laia and T.X. Liu, *Nanoscale*, **2015**, 7, 11093-11101.
- [34] T. Zhao, Z. Liu, K. Nakata, S. Nishimoto, T. Murakami, Y. Zhao, L. Jiang and A. Fujishima, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5095-5099.
- [35] X. Zhang, V. Aravindan, P. Suresh Kumar, H. Liu, J. Sundaramurthy, S. Ramakrishna and S. Madhavi, *Nanoscale*, **2013**, 5, 5973-5980.
- [36] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen and F. Ciucci, *Electrochim. Acta*, **2015**, 184, 483-499.
- [37] F. Ciucci and C. Chen, *Electrochim. Acta*, **2015**, 167, 439-454.

- [38] A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer and R. Zeis, *Electrochim. Acta*, **2017**, 230, 391-398.
- [39] B. Chang, D. Guan, Y. Tian, Z. Yang and X. Dong, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 262, 256-264.
- [40] R. Liu, H. Zhang, S. Liu, X. Zhang, T. Wu, X. Ge, Y. Zang, H. Zhao and G. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 4095-4101.
- [41] V. Raghuveer and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, A1504-1510.
- [42] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein and D. Zhao *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4447-4464.
- [43] C. Kim, Y. Il Jeong, B. T. N. Ngoc, K. S. Yang, M. Kojima, Y. A. Kim, M. Endo and J.-W. Lee, *small*, **2007**, 3, 91-95.
- [44] Y. Qi, W. Fan and G. Nan, *Mater Lett.*, **2017**, 189, 206-209.
- [45] Y. W. G. Li, J. Jin and S. Yang, *Int. J. hydrogen energy*, **2017**, 42, 5938-5947.
- [46] Y. Wang, J. Jin, S. Yang, G. Li and J. Qiao, *Electrochim. Acta*, **2015**, 177, 181-189.
- [47] G. S. Harzer, A. Orfanidi, H. A. El-Sayed, P. Madkikar and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, 10, F770-F779.
- [48] A. Orfanidi, P. Madkikar, H. A. El-Sayed, G. S. Harzer, T. Kratky and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, 4, F418-F426.
- [49] J. Durst, C. Simon, F. Hasche and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, 1, F190-F203.
- [50] T. Mittermeier, A. Weiß, H. A. Gasteiger and F. Hasche, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, 12, F1081-F1089.
- [51] S. Chen, H. A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, 1, A82-A97.
- [52] J. N. Schwämmlein, G. S. Harzer, P. Pfändner, A. Blankenship, H. A. El-Sayed and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, 15, J3173-J3185.
- [53] M. Heinzmann, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources*, **2018**, 402, 24-33.

Supporting Information

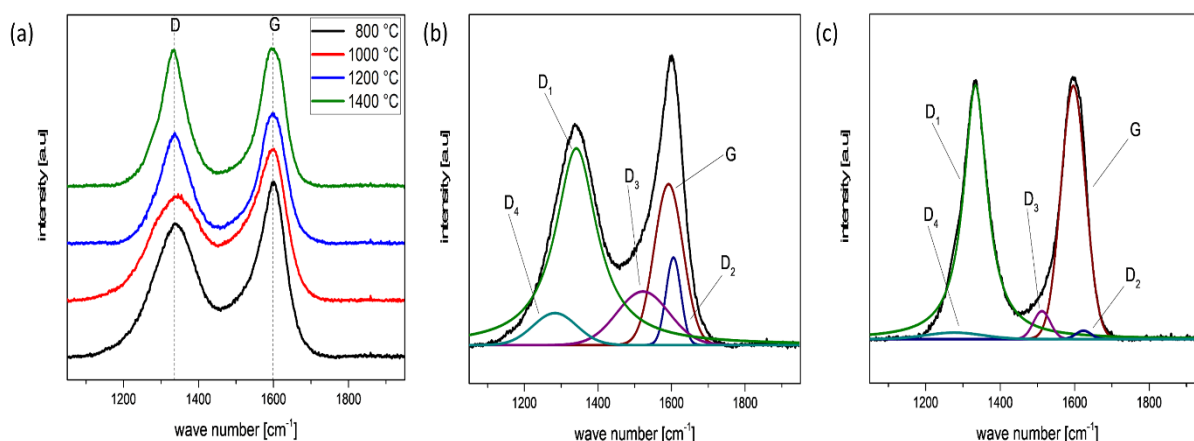


Figure S 1: (a) Raman spectra of the CNF in the D- and G-band region calcined at various temperatures, (b) exemplary curve fit of CNF heated up to 800 °C and (c) 1400 °C with five peaks representing the G and D modes.

In terms of structural properties, Raman spectroscopy is the most suitable technique for analyzing the degree of graphitization and the amount of defects in the graphitic lattice of CNF to obtain a general idea of its structure. [1-2] The Raman spectra of the CNFs excited with a 633 nm laser line are shown in Fig. S1a. A filter was used to reduce the laser intensity at the sample to prevent sample damage due to the high flux. Four graphitization stages between 800 °C and 1400 °C were recorded. The fibers were measured 5 times for 180 s for each graphitization temperature. The degree of graphitization is expected to increase with graphitization temperature starting at the fiber surface, as observed by Bennett and Johnson. [3] Fig. S1b and S1c presents exemplarily the curve fit for the first-order Raman spectra after heat treatment at 800 °C and 1400 °C. Peaks in reported Raman studies of carbonaceous materials can be deconvoluted into five bands based on Gaussian and Lorentzian line shapes. [4] Two characteristic peaks at around 1350 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} corresponding to disorder-induced resonance and in-plane vibration of partially graphitized carbon materials. The G band at approximately 1600 cm^{-1} is assigned to “in-plane” displacement of the carbons strongly coupled in the hexagonal sheet and corresponding to an ideal graphitic lattice vibration mode with E_{2g} symmetry. [5-8] The other four peaks represent the D bands in the spectra, where D_1 at approximately 1350 cm^{-1} (A_{1g} symmetry) and D_2 at 1610 cm^{-1} are assigned to disorder in the structure, whereas the other two bands for D_3 at approximately 1520 cm^{-1} and D_4 at 1280 cm^{-1} can be assigned to amorphous sp^2 -bonded carbons or interstitial defects and to sp^2 – sp^3 bonds or C–C and C=C stretching vibrations of polyene-like structures, respectively. [9-13] The ratio of the intensity of the D and G peaks, characterizes the disorder in the carbon fiber and is a measure of the number of disordered (D), and ordered (G) C atoms. [13-14] It is well known that the R-value, the intensity ratio of the D-band to the G-band, depends on both the degree of graphitization and the alignment of the graphitic planes. This ratio decreases as the amount of defects is reduced or the amount of graphitized structures is increased. [15] The lower the R-value, the larger the amount of sp^2 clusters that exist in the sample. As illustrated in Fig. S1a, the R-values of the nanofibers decreased with rising carbonization temperature from 1.23 to 1.01, which is within reported values. [16-17] These results are also comparable to the Raman

spectra of commercial PAN fibers presented by Melanitis et al. [18-19] that had undergone heat treatment at 1350 °C. Even heat-treated at 1400 °C, the D band is clearly observed, indicating that the fibers still have disordered organization. However, the intensity ratio, R, of fibers that were carbonized at higher temperature (>2000 °C), was lower ($R < 0.5$), which is apparently indicative of more highly ordered fibers. [20] This strongly indicates the transformation of disordered carbons into graphitic carbons during carbonization process. The sample crystallinity can be quantified by an empirical formula, where the crystallite domain size L_a (nm) of graphite is obtained by $L_a = 4.4/R$. [5] Using this equation, L_a was increased from 3.67 to 4.40 nm with increasing carbonization temperature.

References (Supporting Information)

- [1] R. Zhuang, S. Yao, M. Jing, X. Shen, J. Xiang, T. Li, K. Xiao and S. Qin, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2018**, 9, 262-270.
- [2] J. Langner, M. Bruns, D. Dixon, A. Nefedov, C. Wöll, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth and J. Melke, *J. Power Sources*, **2016**, 321, 210-218.
- [3] S.C. Bennett and D.J. Johnson, *Carbon N. Y.*, **1979**, 17, 25-39.
- [4] A. Fetyan, I. Derr, M. K. Kayarkatte, J. Langner, D. Bernsmeier, R. Kraehnert and Christina Roth, *ChemElectroChem*, **2015**, 2, 2055-2060.
- [5] D.S. Knight and W.B White, *J. Mater. Res.*, **1989**, 4, 385-393.
- [6] F. Tunistra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 1126-1130.
- [7] B.-S. Lee, K.-M. Park, W.-R. Yu and J. H. Youk, *Macromol. Res.*, **2012**, 20, 605-613.
- [8] B.-S. Lee and W.-R. Yu, *Macromol. Res.*, **2010**, 18, 162-169.
- [9] C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-J. Lee and K.-S. Yang, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 928-933.
- [10] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascún, *Carbon*, **1994**, 32, 1523-1532.
- [11] T. Jawhari, A. Roid and J. Casado, *Carbon*, **1995**, 33, 1561-1565.
- [12] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner and U. Pöschl, *Carbon*, **2005**, 43, 1731-1742.
- [13] D. Li, H. Chen, G. Liu, M. Wei, L-X. Ding, S. Wang and H. Wang, *Carbon*, **2015**, 94, 888-894.
- [14] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 14095-14107.
- [15] A. Moayeri and A. Ajji, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2017**, 17, 1820-1829.
- [16] E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D. A. Dikin, J. P. Quintana, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **2005**, 43, 2175-2185.
- [17] E. J. Ra, K. H. An, K. K. Kim, S. Y. Jeong, and Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 413, 188-193.
- [18] N. Melanitis, P. L. Tetlow and C. Galiotis, *J. Mater. Sci.*, **1996**, 31, 851-860.
- [19] J. Langner, M. Bruns, D. Dixon, A. Nefedov, C. Wöll, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth and J. Melke, *J. Power Sources*, **2016**, 321, 210-218.
- [20] D. Li, H. Wang and X. Wang, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 4642-4649.